

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 245

29. Oktober 1940

Heft 2, S. 85—228

## Über die Bildung des elementaren Kohlenstoffs aus Zuckerkohle<sup>1)</sup>

Von ULRICH HOFMANN und FRIEDRICH SINKEL

Mit 8 Abbildungen im Text

Elementaren Kohlenstoff erhält man aus vielen Verbindungen organischer Natur durch längeres Erhitzen auf etwa 1000° in inerter Atmosphäre. Dieser elementare Kohlenstoff besteht vollständig aus graphitähnlichen Kristallen von etwa 20 Å Größe, deren Schichtebenen zwar schon in ziemlich gleichem Abstand übereinander liegen, aber in Richtung der *a*- und *b*-Achsen der Schichtebenen noch nicht zueinander orientiert sind, so daß die dreidimensionale periodische Regelmäßigkeit des Idealkristalls durch diese besondere Gitterstörung eingeschränkt ist<sup>2)</sup>.

Trotz dieser beträchtlichen Abweichung von der Regelmäßigkeit eines Idealkristalls wollen wir für die Primärteilchen dieses feinkristallinen Kohlenstoffs der Einfachheit halber die Bezeichnung „Kristalle“ beibehalten.

Dieser elementare Kohlenstoff braucht bei der Analyse in gewöhnlicher Ausführung nicht 100 % C zu ergeben<sup>3)</sup>. Denn infolge der geringen Größe seiner Kristalle ist die kristalline Oberfläche sehr bedeutend entwickelt. Hierdurch kann die Menge der Fremdatome, die an den Außenflächen der Kristalle gebunden sein können, Werte erreichen, die bei der Analyse ins Gewicht fallen.

Gelegentlich der Untersuchung der Koksbildung aus Zellulose und Kohle durch BLAYDEN, RILEY und TAYLOR<sup>4)</sup> sowie durch

<sup>1)</sup> Dissertation von F. SINKEL, 1939, Universität Rostock.

<sup>2)</sup> U. HOFMANN u. D. WILM, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42 (1936), 504.

<sup>3)</sup> U. HOFMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 65 (1932), 1821.

<sup>4)</sup> H. E. BLAYDEN, H. L. RILEY u. A. TAYLOR, J. chem. Soc. [London 1939, 67.

K. BIASTOCH und U. HOFMANN<sup>1)</sup> wurde gefunden, daß schon bei recht tiefen Temperaturen, ja bereits in natürlichen Kohlen in der kohleartigen Substanz graphitähnliche Kristallkeime vorhanden sind, lange bevor das ganze Material in elementaren Kohlenstoff übergegangen ist. Für die Steinkohlen ist dies schon länger bekannt, unter anderem durch die Arbeiten von TH. SCHOON<sup>2)</sup>.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, durch Verkokung einer reinen Substanz, des Zuckers, die Natur dieser ersten kleinsten Graphitkeime und ihre Umwandlung in die Kristalle des elementaren Kohlenstoffs zu studieren.

### Ausgangsmaterial und Darstellung der verschiedenen Zuckerkohlen

Kleine Portionen Saccharose „reinst“ der Fa. WITTE-Rostock wurden in einer offenen Porzellanschale zuerst unter dauerndem Rühren nicht über 300° erhitzt und dann, nachdem die Gasabgabe weitgehend aufgehört hatte, im Muffelofen über 18 Stunden lang zwischen 280° und 300° gehalten. Die schwarze, schaumige, spröde Masse, die keinerlei gasförmige Bestandteile mehr abgab, wurde nach Erkalten gemörsert und auf eine Korngröße von < 0,25 mm gesiebt. Das Produkt wurde Zuckerkohle 300°, kurz ZK 300° genannt.

Je etwa 10 g dieser ZK 300° wurden 10 Stunden lang im Wasserstoffstrom auf 450°, 550°, 750° bzw. 1000° erhitzt, andere 20 Stunden lang auf 600° oder 45 Stunden auf 1100°. Die so entstandenen Zuckerkohlen wurden mit ZK 450°, ZK 550°, ZK 600°, ZK 750°, ZK 1000° und ZK 1100° bezeichnet.

### Beschreibung der Untersuchungsmethoden

Die analytische Zusammensetzung wurde durch Halbmikroverbrennungen ermittelt.

Für die Röntgenaufnahmen wurden die feingemörserten Zuckerkohlen mit wenig Stärkekleister in einer Glaskapillare zu zylindrischen Stäbchen mit dem Durchmesser von 0,4–0,6 mm gepreßt. Bei den Zuckerkohlen niederer Entstehungstemperatur wurde der Stärkekleister weggelassen, da diese soviel davon aufsaugten, daß sich die Streuschwärzung des Kleisters auf dem Röntgenbild bemerkbar machte. Für die Aufnahmen dienten mit Ni gefilterte CuK<sub>α</sub>-Strahlung und Kammern von 180/π mm Durchmesser. Die

<sup>1)</sup> K. BIASTOCH u. U. HOFMANN, Angew. Chem. **53** (1940), 327.

<sup>2)</sup> TH. SCHOON, Angew. Chem. **51** (1938), 608.

Röntgenaufnahmen wurden mit dem Photometer von SCHMIDT und HAENSCH von Hand photometriert. Die Spaltbreite betrug 0,05 mm; Ablesungen erfolgten alle  $\frac{2}{10}$  mm. Auf sämtlichen Aufnahmen waren höchstens drei Interferenzen deutlich zu erkennen, die den Interferenzen des Graphit (0 0 2), (2 0 0) und (0 2 0) in orthohexagonaler Indizierung entsprachen. Da keine (*h k l*)-Interferenzen auftraten, war keine Identitätsperiode in Richtung der *c*-Achse zu bestimmen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von U. HOFMANN und D. WILM<sup>1)</sup> folgt daraus, daß die Schichtebenen in ungefähr gleichem Abstand, aber sonst unorientiert übereinander liegen, so daß der Schichtebenenabstand die einzige Periode in der *c*-Richtung darstellt. Die einzelnen Schichtebenen geben dann Kreuzgitterinterferenzen an Stelle der (*h k 0*)-Interferenzen des Graphit. Dementsprechend wurden hier die drei auftretenden Interferenzen mit (0 0 1), (2 0) und (0 2) indiziert. Aus der Lage von (0 0 1) ließ sich demnach der Schichtebenenabstand entnehmen. Aus der Lage von (2 0) wurde der C—C-Abstand der Kohlenstoffatome in den Schichtebenen errechnet als der dritte Teil der großen orthohexagonalen Achse des Sechsecknetzes der C-Atome. Die (0 2)-Interferenz war so undeutlich, daß sie nur bei den höher erhitzten Zuckerkohlen zur Kontrolle des C—C-Abstandes herangezogen werden konnte. Ihre Halbwertsbreite ließ sich nicht mehr zuverlässig auswerten.

Die Auswertung der Photometerkurven geschah so, daß von der Schwärzung der Interferenzen die Streuschwärzung graphisch abgezogen wurde. Da besonders bei den Zuckerkohlen niedriger Entstehungstemperatur (ZK 300° und ZK 450°) die Schwärzung der (0 0 1)-Interferenz sowie die Streuschwärzungskurve das Gebiet der linearen Schwärzung (bis  $S = 0,9$ ) überstiegen, wenn die Interferenz (2 0) genügende Intensität erhalten hatte, wurden diese Werte mit Hilfe einer Eichkurve korrigiert. — Der Glanzwinkel der Interferenz (0 0 1) wurde so bestimmt, daß durch die nach Abzug der Streuschwärzung symmetrische Interferenzkurve die Mittellinie gezogen wurde. — Die Interferenz (2 0) war infolge ihres Kreuzgittercharakters unsymmetrisch nach großem  $\vartheta$  hin verbreitert. Zudem war ihr Maximum oft infolge seiner geringen Höhe schwer zu erkennen. Bei Bestimmung des Glanzwinkels wurde darum berücksichtigt, daß das Maximum zunächst symmetrisch zur Mittellinie der Interferenz (0 0 1)

<sup>1)</sup> U. HOFMANN u. D. WILM, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42 (1936), 504.

liegen mußte; darüber hinaus mußte der  $\sin \vartheta (20)$  sich zum  $\sin \vartheta$  der gelegentlich vermeßbaren  $(02)$ -Interferenz wie 1 zu  $\sqrt{3}$  verhalten. Die Halbwertsbreite der Interferenz  $(20)$  wurde von der so erhaltenen Mittellinie nur nach innen, zu kleinerem  $\vartheta$  hin gemessen und verdoppelt. Einige charakteristische Photometerkurven bringen die Abb. 1 bis 7. — Aus den Halbwertsbreiten wurden die Kristalldimensionen nach der von M. v. LAUE<sup>1)</sup> und von R. BRILL<sup>2)</sup> angegebenen Gleichung für schwach absorbierende Präparate berechnet. Aus der Halbwertsbreite von  $(001)$  erhält man die Ausdehnung der Kristalle senkrecht zu den Schichtebenen  $= m_3 \cdot c$ . Bei der plausiblen Annahme, daß die Kristalle eine Gestalt ähnlich einem flachen Zylinder haben, ist dies die Höhe der Kristalle. Aus der Halbwertsbreite  $(20)$  ergibt sich die Ausdehnung der Schichtebenen  $= m_1 \cdot a$ , also der Durchmesser der Kristalle.

Zur Auswertung wurden jeweils mehrere Aufnahmen herangezogen. Die Übereinstimmung der verschiedenen Werte war bei den Zuckerkohlen 1100° bis 550° recht gut. Sie entspricht einer Fehlergrenze bei der Höhe der Kristalle von  $\pm 1 \text{ \AA}$ , bei dem Durchmesser von  $\pm 2 \text{ \AA}$ . Bei der ZK 450° und ZK 300° war die Fehlergrenze größer. Zu beachten ist aber außerdem, daß die Methode größere systematische Fehler enthalten kann und daß sie noch nicht genau geeicht worden ist. Die vergleichsweise Vermessung von Kristallen mit dem Elektronenmikroskop von D. BEISCHER<sup>3)</sup> hat zwar bei feinverteilten Metallen und Metalloxyden eine Übereinstimmung in der Größenordnung ergeben. Bei den hier untersuchten Kristallen von fein kristallinem Kohlenstoff besteht aber insbesondere noch die Möglichkeit, daß die Verbreiterung der Interferenzen zum Teil dadurch hervorgerufen sein kann, daß die Gitterkonstanten der einzelnen Kristalle nicht miteinander übereinstimmen. Dies würde bedeuten, daß die Halbwertsbreiten zu groß in die Rechnung eingeführt werden und daß die Werte für die Kristalldimensionen in Wirklichkeit größer sind. Ob eine solche Verbreiterung durch Schwankung der Gitterkonstanten vorliegt, läßt sich grundsätzlich durch Verfolgung des Ganges der Halbwertsbreiten bei Interferenzen höherer Ordnung prüfen [vgl. die Übersicht

<sup>1)</sup> M. v. LAUE, Z. Kryst. 64 (1926), 115.

<sup>2)</sup> R. BRILL, vgl. die Übersicht Kolloid-Z. 55 (1931), 164.

<sup>3)</sup> D. BEISCHER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44 (1938), 375; vgl. auch weitere Beispiele bei M. v. ARDENNE, „Elektronenübermikroskopie“, Springer, Berlin 1940, S. 310, 328.

bei R. FRICKE<sup>1)</sup>]. Diese Kontrolle ist aber in unserem Falle undurchführbar, da die Interferenzen höherer Ordnung, z. B. (002), nicht mehr auftreten.

Zur Messung des elektrischen Widerstandes wurden die Zuckerkohlen in starkwandigen Porzellanzyindern auf etwa 175 Atmosphären gepreßt. Die Widerstände der ZK 300°, ZK 450° und ZK 550° waren so groß, daß an einem Milliamperemeter, das mit dem gepreßten Präparat in einem Stromkreis von 220 Volt direkt eingeschaltet war, kein Ausschlag abzulesen war. Es wurden darum hier nur die unteren Grenzen des Widerstandes bestimmt. Die Widerstände der Zuckerkohlen, deren Entstehungstemperatur über 550° lag, wurden mit der WHEATSTONE'schen Brücke gemessen. Aus der Höhe der gepreßten Pastille, ihrem Durchmesser und aus dem gemessenen Widerstand wurde der spez. Widerstand in  $\Omega \cdot \text{cm}$  errechnet.

### Verlauf der Verkokung

Die 45 stündige Verkokung bei 1100° bringt gegenüber der ZK 1000° nur noch geringe Änderungen. Der Endzustand ist also ungefähr erreicht. Hier besteht der Kohlenstoff aus graphitähnlichen Kristallen von etwa  $10 \cdot 30 \cdot 30 \text{ \AA}^3$ . Das Röntgenbild zeigt nur die Interferenzen (001), (20) und (02). Da keine (*hkl*)-Interferenzen auftreten, liegt in den Kristallen keine Orientierung der Schichtebenen zueinander in der *a*- und *b*-Richtung vor. Im Vergleich mit dem bei 1100° verkokten Steinkohlenkoks von K. BIASTOCH und U. HOFMANN<sup>2)</sup> fällt auf, daß die Höhe der Kristalle sehr viel kleiner ist. Sie beträgt hier etwa 10 Å, dort 25 Å. Ähnliche Unterschiede findet auch RILEY<sup>3)</sup> nach der Verkokung von Zellulose und Steinkohle. Die Ursache dafür ist noch unbekannt. Vom grobkristallinen Graphit unterscheiden sich die Kristalle der ZK 1100° außer durch die Größe und die Gitterstörung auch noch durch einen größeren Wert des Schichtebenenabstandes (etwa 3,5 Å) und einen kleineren Abstand der C-Atome in den Schichtebenen (etwa 1,38 Å), was stets bei so feinkristallinem Kohlenstoff gefunden wurde.

Eine Erklärung für diese Änderung der Gitterkonstanten hat kürzlich J. H. DE BOER<sup>4)</sup> vorgeschlagen. Mit sinkender Kristallgröße

<sup>1)</sup> R. FRICKE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44 (1938), 291; 46 (1940), 491.

<sup>2)</sup> K. BIASTOCH u. U. HOFMANN, Angew. Chem. 53 (1940), 327.

<sup>3)</sup> H. E. BLAYDEN, H. L. RILEY u. A. TAYLOR, J. chem. Soc. [London] 1939, 67.

<sup>4)</sup> J. H. DE BOER, Recueil. Trav. chim. Pays-Bas 59 (1940), 826.

Tabelle 1

Präparat, Temperatur und Dauer der Erhitzung	Analyse in %			NaOH-Neutr. in mval: 100g	Ca-Ac.-Aust. in mval: 100g	Spez. elektr. Wider- stand in $\Omega \cdot \text{cm}$	Gitter- konstanten in Å		Kristall- dimensionen in Å	
	C	H	O				Schicht- ebenen- abstand	C-C- Ab- stand	Höhe (001)	Durch- messer (20)
ZK 300° 10 <sup>h</sup>	63,4 63,1	2,5 2,8	34,1 34,1	330	260	$> 1 \cdot 10^7$	etwa 3,6	etwa 1,3 <sub>7</sub>	10	—
ZK 450° 10 <sup>h</sup>	78,7 78,6	2,7 2,3	18,6 19,1	46	0	$> 1 \cdot 10^7$	3,6	1,3 <sub>7</sub>	10	11
ZK 550° 10 <sup>h</sup>	92,5 92,5	2,0 2,7	5,5 4,8	6	0	$> 1 \cdot 10^7$	3,5 <sub>8</sub>	1,3 <sub>8</sub>	10	12
ZK 600° 20 <sup>h</sup>	94,5 95,2	2,5 2,4	3,0 2,4	0	—	$7,6 \cdot 10^3$	3,5 <sub>8</sub>	1,3 <sub>8</sub>	11	13
ZK 750° 10 <sup>h</sup>	96,7 96,3	0,4 0,6	2,9 3,1	0	0	1,0	3,5 <sub>8</sub>	1,3 <sub>7</sub>	11	17
ZK 1000° 10 <sup>h</sup>	99,2 98,7	0,4 0,3	0,4 1,0	0	0	$5,9 \cdot 10^{-2}$	3,5 <sub>7</sub>	1,38	11	28
ZK 1100° 45 <sup>h</sup>	100,8 99,3	0,3 0,4	— 0,3	—	—	$4,4 \cdot 10^{-2}$	3,5 <sub>8</sub>	1,38	10	29
Graphit „Purity“ von Kropfmühl, 0,39 % Asche }						$2,5 \cdot 10^{-2}$	3,35	1,417	~200	$\infty$

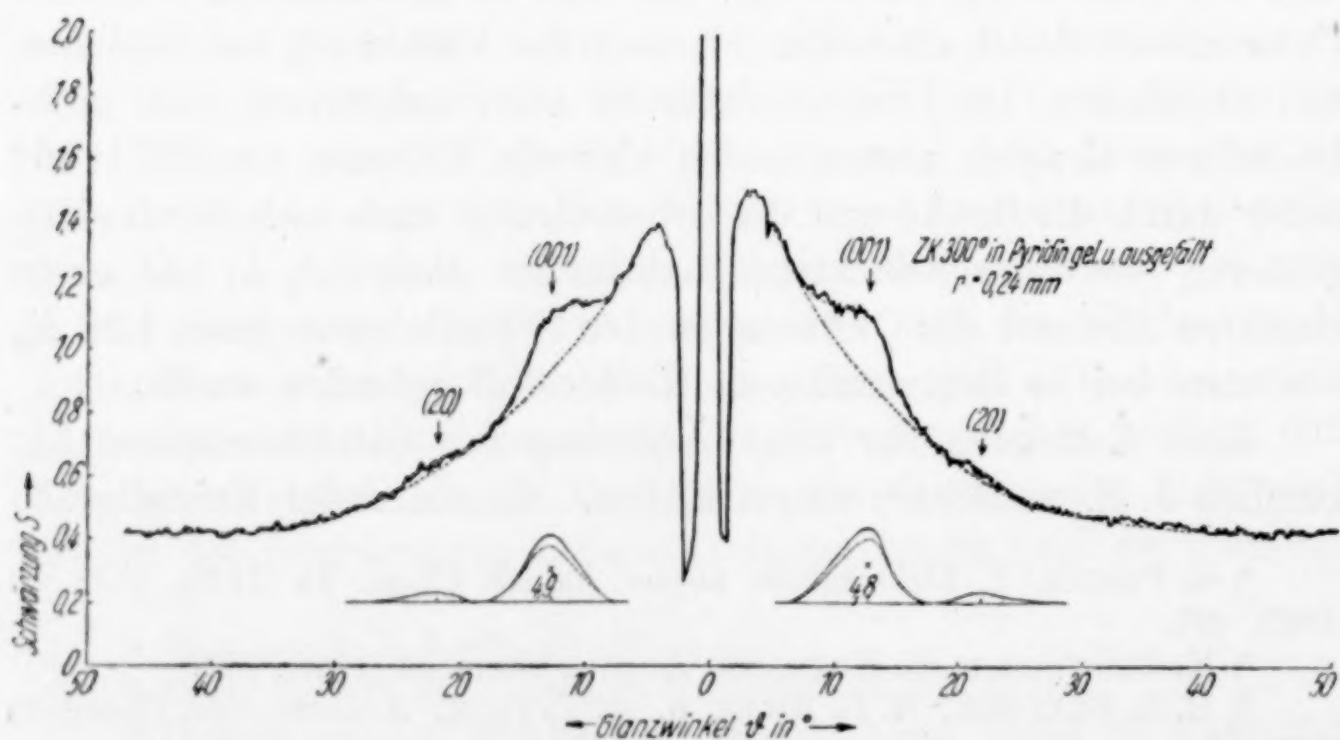


Abb. 1. Photometerkurve der Zuckerkohle 300° in Pyridin gelöst und ausgefällt

wächst in jeder Schichtebene der Gehalt an Randatomen. Man kann die Aufteilung der Valenzen der C-Atome im Inneren einer Schichtebene nach L. PAULING so betrachten, wie wenn auf eine C=C-Doppelbindung zwei C-C-Einfachbindungen kämen. Bei den Rand-

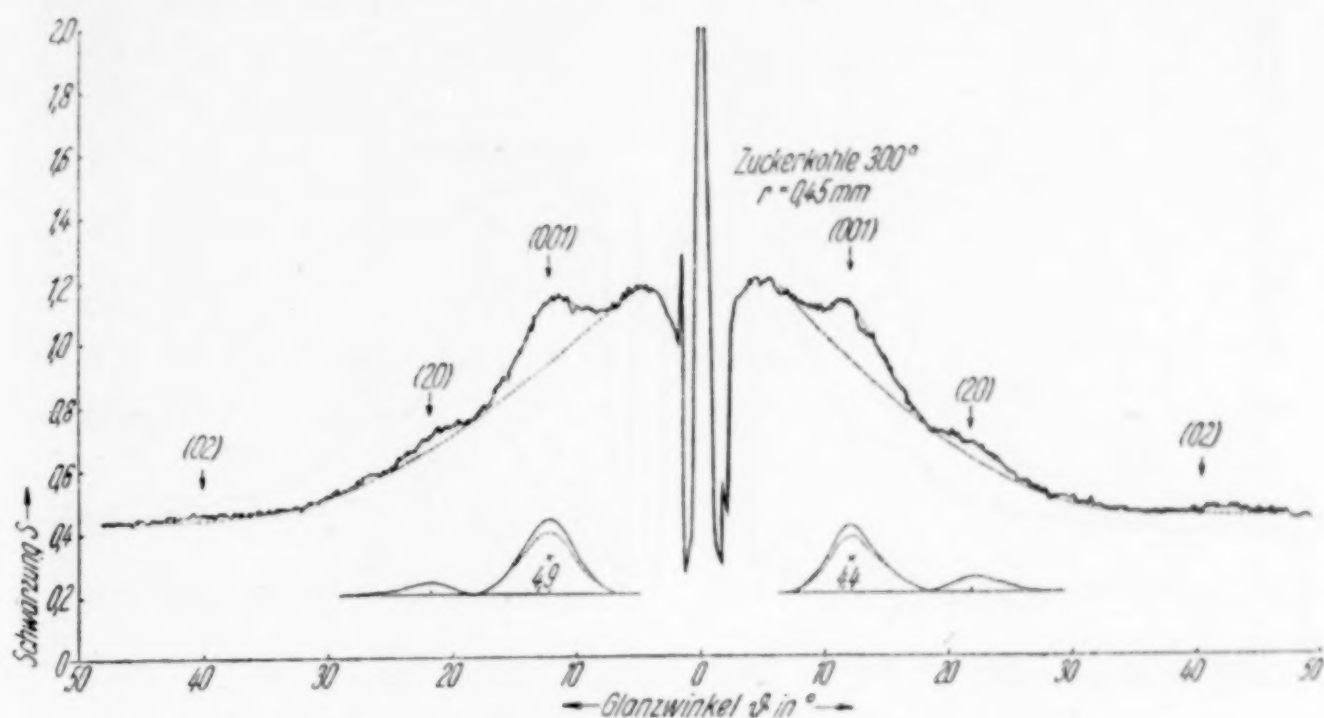


Abb. 2. Photometerkurve der Zuckerkohle 300°

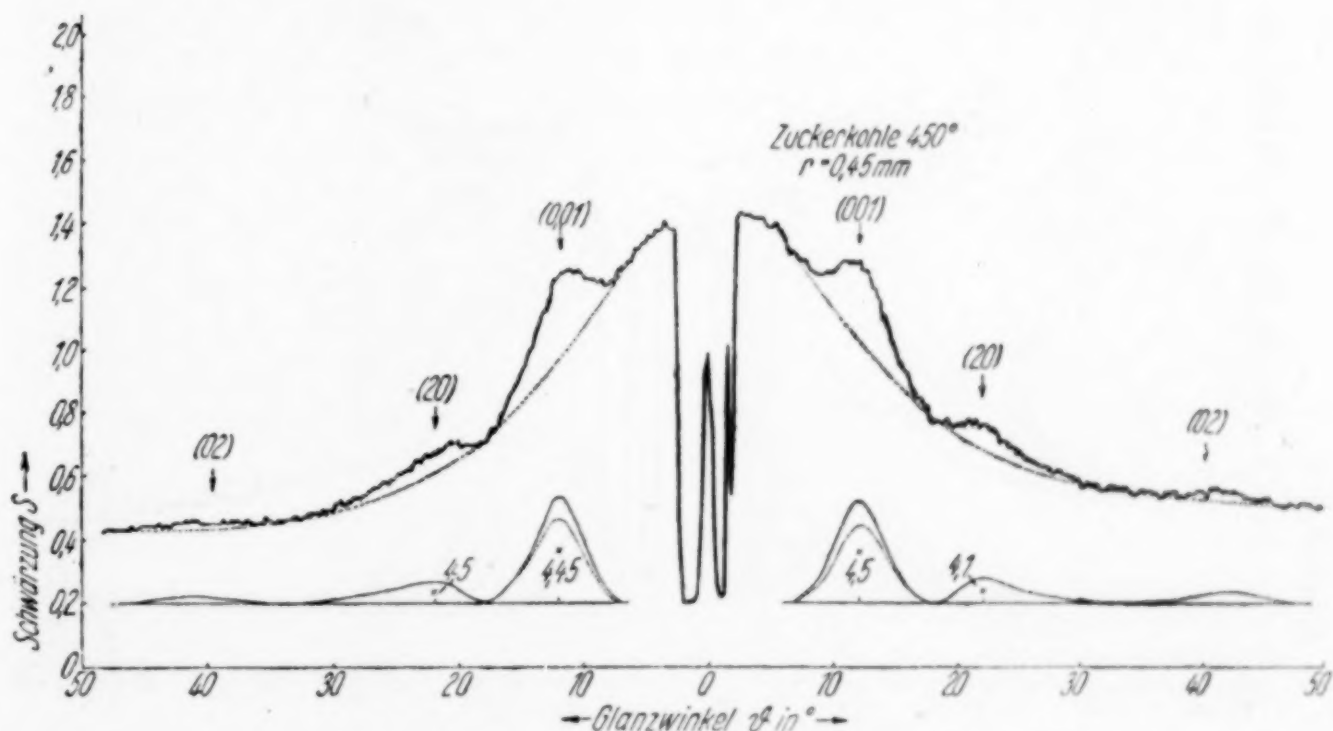


Abb. 3. Photometerkurve der Zuckerkohle 450°

atomen kann man sich dagegen vorstellen, daß dort, wie im Benzol, auf eine einfache Bindung eine Doppelbindung trifft. Falls die Randatome ihre nach außen gerichteten Valenzen unter sich ab-sättigen, würden noch mehr Doppel- oder Dreifachbindungen zu berücksichtigen sein. Die Überlagerung der Wirkung von Mehrfach- und Einfachbindungen führt dann zu einer Verkürzung der mittleren

C-C-Abstände in der Schichtebene, die mit deren sinkenden Größe ansteigt.

Nimmt man für die Bindung von Schichtebene an Schichtebene VAN DER WAALS'sche Kräfte an, so wächst mit sinkender Zahl der

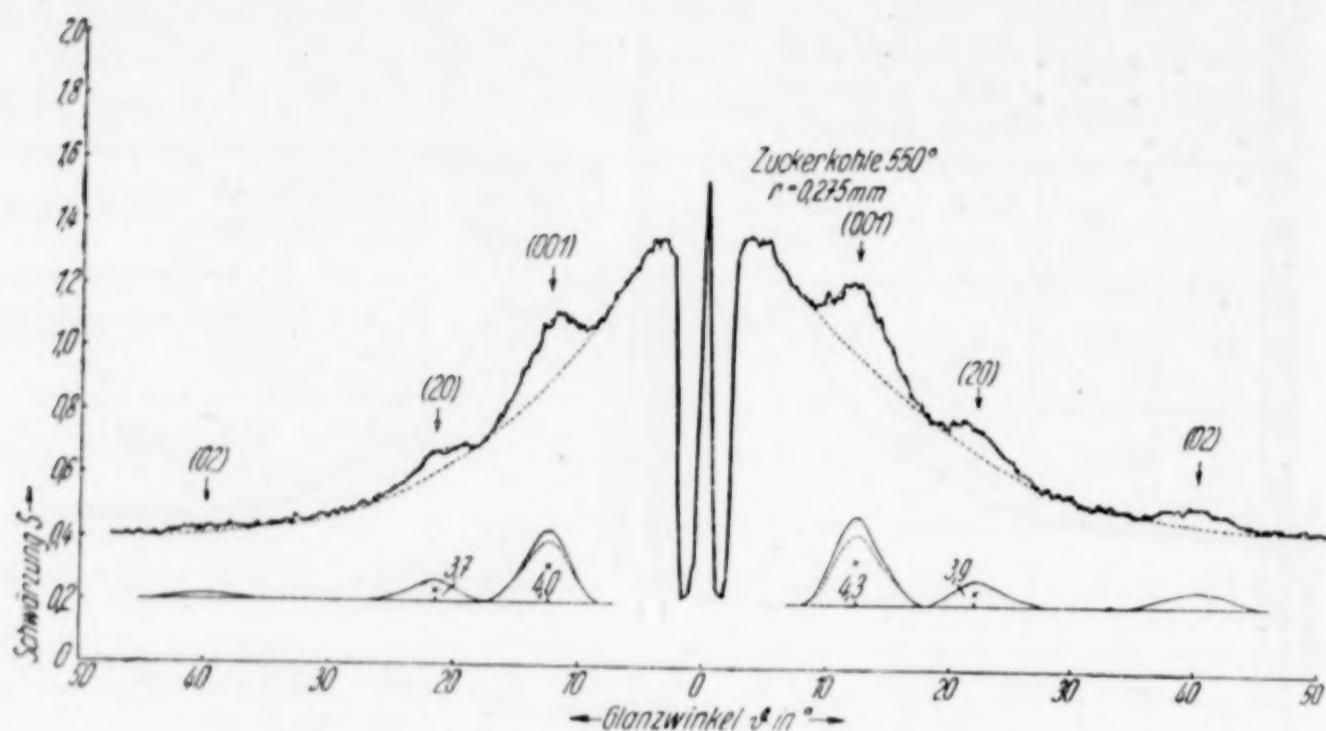


Abb. 4. Photometerkurve der Zuckerkohle 550°

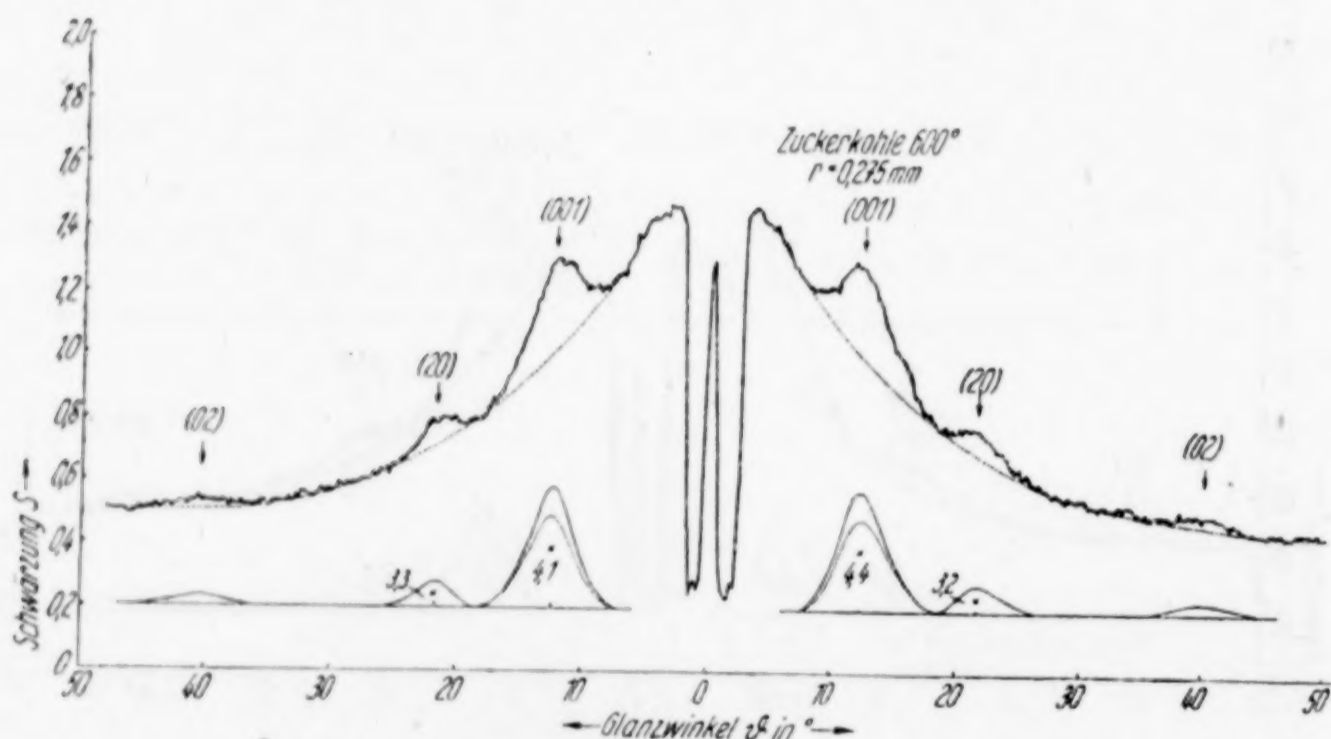


Abb. 5. Photometerkurve der Zuckerkohle 600°

Schichtebenen der Abstand, da die Zahl der entfernter liegenden, die Anziehung verstärkenden Schichtebenen abnimmt.

Der Kohlenstoffgehalt der ZK 1000° und ZK 1100° beträgt fast 100 % neben geringsten Resten von H und O. Die Verkokung hat also ihr Ende erreicht, und wir haben elementaren Kohlenstoff vor uns.

Die bei tieferen Temperaturen erhaltenen Produkte geben bei der Analyse noch deutliche Werte an H und O, insbesondere die ZK 550° und die tieferen Stufen. Die ZK 300° enthält nur 63 % C. Es handelt sich hier um Stoffe, die man als kohleartig bezeichnen

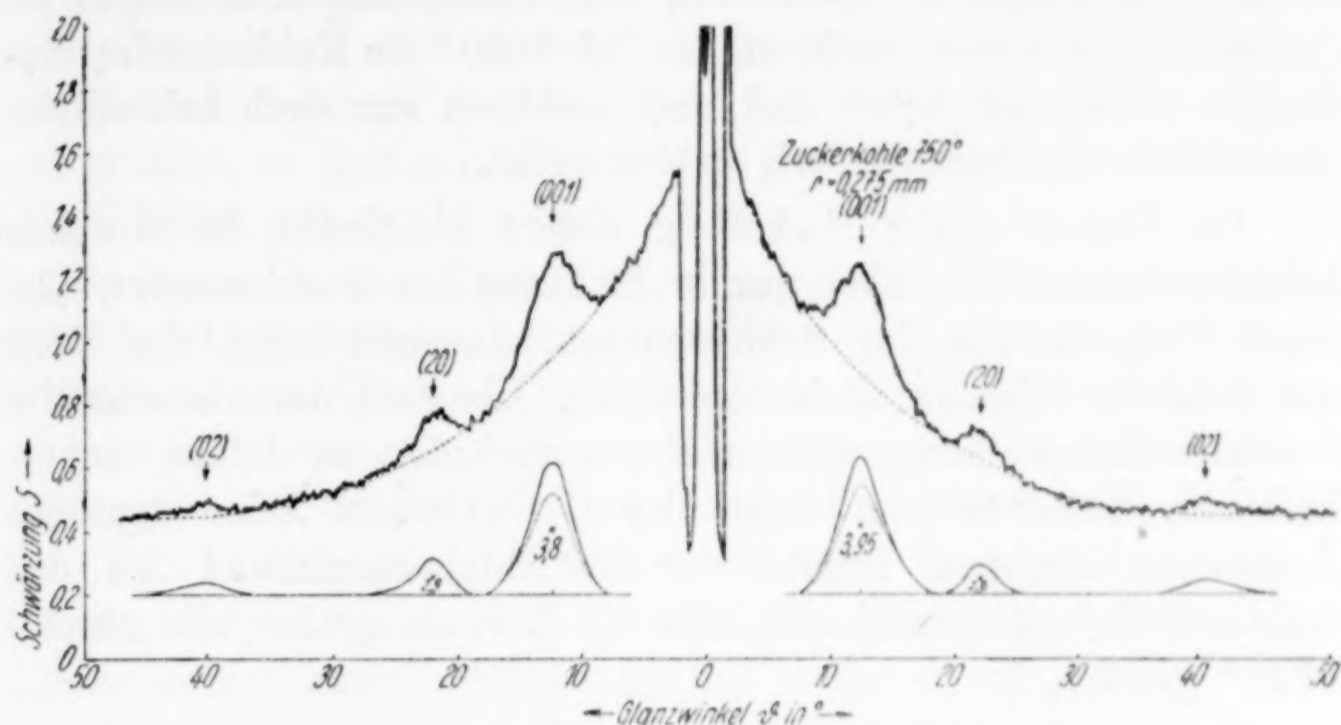


Abb. 6. Photometerkurve der Zuckerkohle 750°

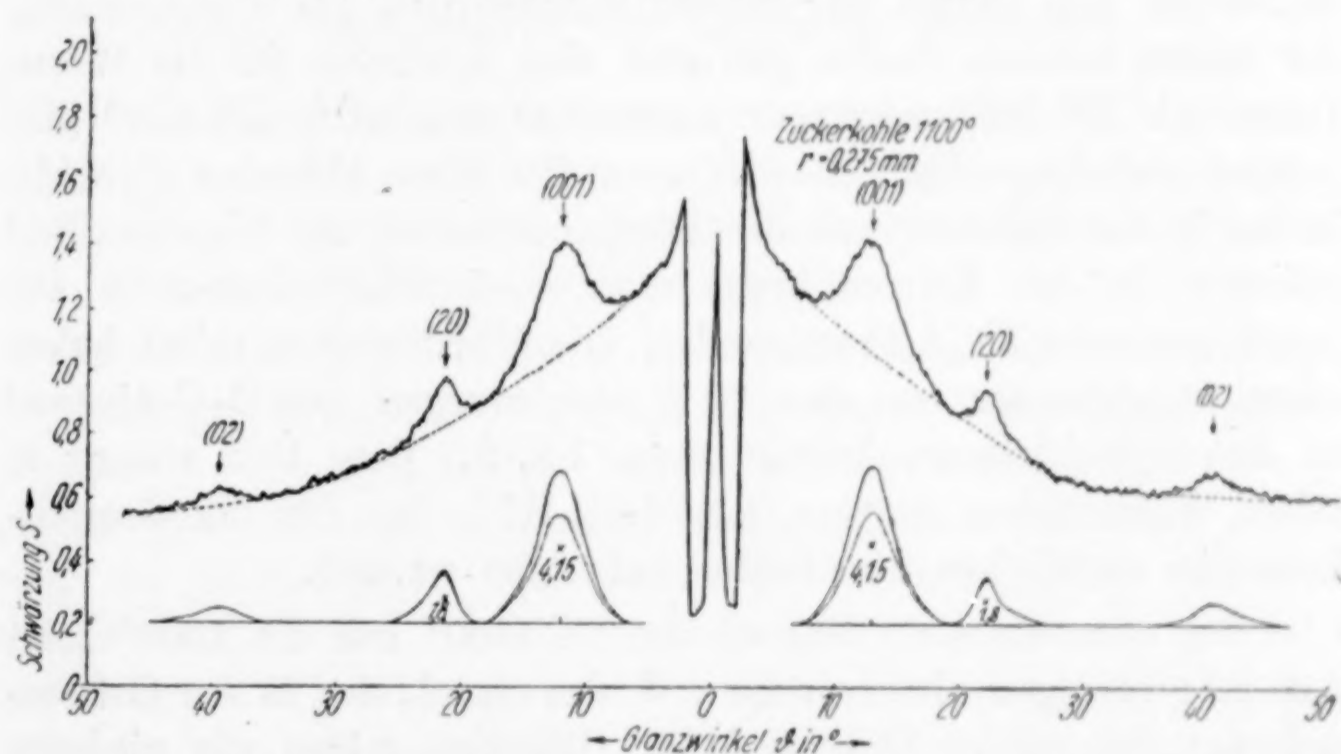


Abb. 7. Photometerkurve der Zuckerkohle 1100°

kann. In allen diesen Kohlen zeigt das Röntgenbild — mit zunehmender Entstehungstemperatur deutlichere — Graphitinterferenzen. Auch bei der ZK 300° sind auf der Röntgenaufnahme die Interferenzen (0 0 1), (2 0) und (0 2) zu erkennen. Es ist zu beachten, daß die Photometerkurve schwache Interferenzen wie (2 0) und (0 2) undeutlicher wiedergibt als die direkte Betrachtung. Das Auftreten von (2 0) und

(0 2) darf als Beweis für die Sechsringstruktur der Schichtebenen gelten (Abb. 1—7). Es handelt sich also hier um innige Gemenge von Graphitkeimen und Kohlenstoffverbindungen. Die Auswertung der Röntgenbilder und der Analysen zeigt, daß mit steigendem C-Gehalt — also mit steigender Zersetzung der Kohlenstoffverbindungen — der kristalline Anteil zunimmt, bis bei 1000° die Kohlenstoffverbindungen völlig aufgezehrt sind und praktisch nur noch kristalliner, elementarer Kohlenstoff übrig geblieben ist.

Im Verlauf dieser Verkokung wächst die Größe der Graphitkristalle beträchtlich, aber nur in Richtung des Durchmessers, also durch Vergrößerung der Schichtebenen. Dagegen zeigt die Höhe der Kristalle keine deutliche Änderung. Die Zahl der übereinander liegenden Schichtebenen scheint also unverändert zu bleiben. Innerhalb der Schichtebenen zeigt der C—C-Abstand keine deutliche Änderung. Dagegen könnte der Schichtebenenabstand bei den tiefsten Temperaturstufen mit etwa 3,6 Å etwas größer sein als bei 1100° mit 3,5 Å.

Das Röntgenbild der niedersten Temperaturstufe ZK 300° ist undeutlich und darum nur schwer auszuwerten. Die Untersuchung der nächst höheren Stufen gibt aber eine Kontrolle für die Werte. Dabei ist ZK 550° noch gut auswertbar und auch ZK 450° gibt weitere Anhaltspunkte. So darf man für diese kleinsten Graphitkeime in der ZK 300° aus der Röntgenuntersuchung folgendes Bild ableiten: In den Keimen liegen etwa 4—5 Schichtebenen im Abstand von etwa 3,6 Å übereinander. Die Schichtebenen selbst haben einen Durchmesser von etwa 10 Å oder weniger. Der C—C-Abstand in den Schichtebenen beträgt etwa 1,3<sub>7</sub> Å. Dies Bild stimmt in allem Wesentlichen überein mit dem Bild, das für die Graphitkeime in natürlichen Steinkohlen entworfen wurde<sup>1)</sup>.

Der elementare Kohlenstoff der ZK 1100° und ZK 1000° zeigt nur sehr geringen elektrischen Widerstand, der in der Größenordnung des reinen Graphit liegt. Dagegen zeigen die niederen Temperaturstufen ZK 300° bis ZK 550° einen spez. Widerstand von  $> 10^7$ . Das Leitvermögen der Graphitkeime wird nicht sehr verschieden sein, da die Gitterkonstanten praktisch gleich sind und auch die Größe der Kristalle nicht allzusehr voneinander abweicht. Der hohe Widerstand der Kohlen niederer Entstehungstemperatur wird daher rühren, daß die leitenden Graphitkeime eingebettet

<sup>1)</sup> K. BIASTOCH u. U. HOFMANN, Angew. Chem. 53 (1940), 327.

und umhüllt sind von isolierenden Kohlenstoffverbindungen. Erst wenn diese umhüllende Masse durch die Zersetzung der Kohlenstoffverbindungen so weit schwindet, daß die Graphitkriställchen sich berühren, kommt das Leitvermögen der Graphitkeime zur Geltung. Dies beginnt bei ZK 600° und bei einem C-Gehalt von 95 %. Dann genügt schon eine geringe weitere Zersetzung der restlichen Kohlenstoffverbindungen, um die Zahl der Berührungsstellen stark zu vergrößern, so daß das Leitvermögen jetzt in den Stufen ZK 750° und ZK 1000° mit dem C-Gehalt schnell ansteigt.

Die Annahme von MÜNIF CELEBI<sup>1)</sup>, daß der starke Anstieg des elektrischen Leitvermögens beim Erwärmen von Kohlen in der Nähe von 600° auf dem Übergang von amorphem in kristallinen Kohlenstoff beruhe, ist abwegig. Die von ihm untersuchte, mit Schwefelsäure hergestellte Zuckerkohle ist wesensgleich mit unseren Präparaten. Sie enthält gleichfalls schon bei 300° Graphitkeime. Die Erklärung des Anstiegs der Leitfähigkeit durch Aufzehren der isolierenden Kohlenstoffverbindungen ist einfacher und besser.

### NaOH-Neutralisation und Ca-Acetat-Austausch

Die niederen Temperaturstufen, insbesondere ZK 300°, zeigen deutlich saure Eigenschaften. Sie neutralisieren Natronlauge beim Eintragen und setzen aus Neutralsalzlösungen Säuren in Freiheit. Dies wurde in folgender Weise geprüft.

Zur Bestimmung der NaOH-Neutralisation wurde zunächst eine Adsorptionsisotherme der ZK 300° gegen Natronlauge aufgenommen. Je 0,1 g ZK 300° wurden mit 100 cm<sup>3</sup> 0,1 n-, 0,05 n- und 0,01 n-Natronlauge 6 Stunden lang geschüttelt und nach Absitzen die überstehende Natronlauge mit 0,1 n-Salzsäure titriert. Dabei wurden aus der 0,1 n-Natronlauge 0,36 mval, aus der 0,05 n-Natronlauge 0,30 mval und aus der 0,01 n-Natronlauge 0,34 mval herausadsorbiert; das heißt, bereits bei der 0,01 n-Natronlauge war der Endwert der Adsorption erreicht, der also bei  $330 \pm 30$  mval pro 100 g ZK 300° lag. Es wurden dann bei der Untersuchung der NaOH-Neutralisation der übrigen Stufen schärfere Bedingungen gewählt. Je 0,1 g Zuckerkohle wurden mit 20 cm<sup>3</sup> einer 0,05 n-Natronlauge 6 Stunden lang geschüttelt. Nach Absitzen der Kohle wurden von der überstehenden, farblosen Flüssigkeit 10 cm<sup>3</sup> abgenommen,

<sup>1)</sup> M. CELEBI, Chem. Zbl. 1940, II, 3 und Z. Physik 106 (1937), 702.

auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnt und mit einer 0,01 n-Salzsäure gegen Mischindikator (Methylorange + Methylenblau) titriert.

Zur Bestimmung des Austausches gegen Calciumacetat wurden jeweils 0,2 g Zuckerkohle mit 10 cm<sup>3</sup> einer 0,5 n-Calciumacetat-Lösung 6 Stunden lang geschüttelt. Von der überstehenden Flüssigkeit wurden nach Zentrifugieren 5 cm<sup>3</sup> abgenommen, auf 50 cm<sup>3</sup> verdünnt und davon je 20 cm<sup>3</sup> mit einer 0,01 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert.

Wie die Tabelle 1 zeigt, sind diese sauren Eigenschaften insbesondere bei ZK 300° sehr beträchtlich. Sie zeigen einen Gehalt von etwa 300 mval H-Ionen pro 100 g Kohle. Sie liegen in der Größenordnung der Werte, die Humussäure zeigt. Z. B. gab eine „Huminsäure Merck“ einen Wert von 250 mval H-Ionen gegen Calciumacetat-Lösung. Bei höheren Entstehungstemperaturen nehmen Zahl und Stärke der sauren Gruppen rasch ab. (Vgl. den Ca-Acetat-Austausch bei ZK 450° und die NaOH-Neutralisation bei ZK 600°.)

### Löslichkeit der Zuckerkohle

Die saure Reaktion der Zuckerkohlen muß zurückgeführt werden auf phenolische Hydroxylgruppen oder Carboxylgruppen in der Kohle. Die Anwesenheit saurer oder polarer Verbindungen ist weiter die Ursache dafür, daß aus der Kohle beim Behandeln mit Natronlauge, Pyridin oder Aceton Stoffe in Lösung gehen, die tiefbraune kolloide Lösungen geben. Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Petroläther lösen dagegen nichts aus der Zuckerkohle heraus.

Es wurde nun untersucht, ob die löslichen Anteile der ZK 300° sich deutlich von der nicht gelösten Kohle unterscheiden.

In 0,1 n-Natronlauge wurde die ZK 300° etwa 8 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, wobei Teile der Kohle mit tief schwarzbrauner Färbung in Lösung gingen. Dann wurde filtriert und der nicht gelöste Anteil bis zur Neutralität ausgewaschen. Aus dem Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure die gelöste Substanz ausgeflockt, filtriert und bis zu ganz schwach saurer Reaktion ausgewaschen. Die so mit Natronlauge extrahierte Kohle wurde bei 150° getrocknet, ebenso der ausgeflockte Natronlauge-Extrakt. — Ein Endwert der Lösung konnte überhaupt nicht erreicht werden; es ist zu erwarten, daß grundsätzlich die gesamte Kohle in Natronlauge kolloid in Lösung gehen kann.

Mit Pyridin wurde die ZK 300<sup>o</sup> im Soxhlet-Apparat extrahiert. Nach wochenlangem Extrahieren war das abfließende Lösungsmittel immer noch blaßbraun gefärbt; ein Ende der Löslichkeit war nicht abzusehen. Beim Auswaschen der mit Pyridin extrahierten ZK 300<sup>o</sup> mit Wasser gingen weitere Teile der Kohle in Lösung. Aus der tief schwarzbraunen Pyridin-Lösung ließ sich ein Extraktrückstand mit verdünnter Salzsäure ausfällen. Dieser wurde filtriert und mit Wasser ausgewaschen. Die mit Pyridin extrahierte Kohle und der Extrakt-rückstand wurden bei 150<sup>o</sup> getrocknet.

Tabelle 2

Vergleich der gelösten und ungelösten Anteile der Zuckerkohle

Präparat	Analyse in %		Ca-Ac.-Aust. in mval : 100 g
	C	H	
ZK 300 <sup>o</sup>	63,4 63,1	2,5 2,8	278
ZK 300 <sup>o</sup> mit Aceton extrahiert	64,9 65,4	2,9 2,7	298
Aceton-Extrakt- rückstand	58,8 58,5	2,7 2,6	900
ZK 300 <sup>o</sup> mit Pyridin und H <sub>2</sub> O extrahiert	64,2 64,7	2,9 2,9	245
Pyridin-Extrakt- rückstand	62,2 62,7	2,8 2,8	380
ZK 300 <sup>o</sup> mit NaOH und H <sub>2</sub> O extrahiert	57,7*) 57,1*)	2,7 2,6	85
NaOH-Extrakt- rückstand	64,7 64,7	2,3 2,4	520

\*) 12 % Asche.

Mit Aceton wurde die ZK 300<sup>o</sup> gleichfalls im Soxhlet extrahiert, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos war. Der Extrakt war tief braun gefärbt. Aus ihm konnte durch Abdampfen des Acetons, wieder Aufnehmen mit Aceton, Filtrieren und wieder Abdampfen ein Aceton-Extrakt-rückstand gewonnen werden. Die extrahierte Kohle und der Extrakt-rückstand wurden wieder bei 150<sup>o</sup> getrocknet.

Die Röntgenuntersuchung der „Extrakt-rückstände“, das heißt der gelösten und aus dem Extrakt wiedergewonnenen Anteile,

gab das überraschende Ergebnis, daß das Röntgenbild der gelösten Anteile identisch ist mit dem Röntgenbild der nicht gelösten „extrahierten Kohle“. Als Beispiel bringt Abb. 1 die Photometerkurve des Pyridin-Extraktrückstandes. Es gehen also nicht nur die Kohlenstoffverbindungen sondern auch die Graphitkeime in Lösung.

Die Tabelle 2 zeigt, daß auch die analytische Zusammensetzung sich nicht beträchtlich ändert. Weiter enthalten die nicht gelösten Anteile nach wie vor austauschfähige H-Ionen. Nur ist deren Menge im gelösten Anteil größer.

Die ähnliche analytische Zusammensetzung und das identische Röntgenbild der gelösten und nicht gelösten Anteile zeigen, daß bei der Lösung der Kohlesubstanz keine Trennung in den kristallinen Anteil der Graphitkeime und in den Anteil der Kohlenstoffverbindungen erfolgt. Beide sind so fest miteinander verwachsen, daß das Lösungsmittel sie nicht trennt. Eine Unterscheidung zwischen fixem und löslichem Kohlenstoff ist nicht möglich.

Es erscheint uns daher naheliegend anzunehmen, daß beide durch chemische Bindungen verbunden sind und zwar in der Art, daß die regelmäßigen Schichtebenen der Graphitkeime sich nach außen in ungeordneten Kohlenstoffverbindungen fortsetzen, ohne daß die Folge der C-C-Bindungen unterbrochen wird. Diese Annahme wird gestützt durch die vielen, bekannten Betrachtungen über Oberflächenverbindungen des Kohlenstoffs, insbesondere auch durch die Untersuchungen von U. HOFMANN und E. GROLL<sup>1)</sup> über Benzinruß.

### Die Natur der kleinsten Graphitkeime und der Übergang von aromatischen Verbindungen zu elementarem Kohlenstoff

Die kleinsten Graphitkeime, wie sie in der ZK 300<sup>0</sup> enthalten sind, umfassen nach den obigen Ergebnissen erst wenige übereinandergelagerte Schichtebenen. Die Schichtebenen selbst haben einen Durchmesser von nur etwa 10 Å. Das Sechsringnetz der einzelnen Schichtebene entspricht in der Struktur dem Molekül einer polycyclischen aromatischen Verbindung. Es wird hier die Frage interessant, wie weit sich überhaupt noch eine Grenze ziehen läßt zwischen polycyclischen aromatischen Verbindungen und den kleinsten Keimen des elementaren, graphitischen Kohlenstoffs. Auf

<sup>1)</sup> U. HOFMANN u. E. GROLL, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932), 1257.

die Verwandtschaft beider ist mehrfach hingewiesen worden, und gerade in letzter Zeit ist wiederholt betont worden, daß viele Eigenschaften einen kontinuierlichen Übergang anzeigen. [Vgl. z. B. die Überlegung von E. HÜCKEL<sup>1)</sup> und von O. SCHMIDT<sup>2)</sup> über die Elektronenzustände und von R. WIZINGER<sup>3)</sup> über die Farbe.] Wir wollen hier diese Eigenschaften im einzelnen durchsprechen.

Abb. 8 gibt drei gleichmäßig ausgebildete Sechsecknetze verschiedener Größe wieder. Das kleinste mit 7 Å Durchmesser entspricht dem Molekül des Coronens<sup>4)</sup>. Das mittlere gibt ungefähr die Größe einer Schichtebene der kleinsten Graphitkeime wieder. Dabei ist zu beachten, daß der Wert von 10 Å der röntgenogra-

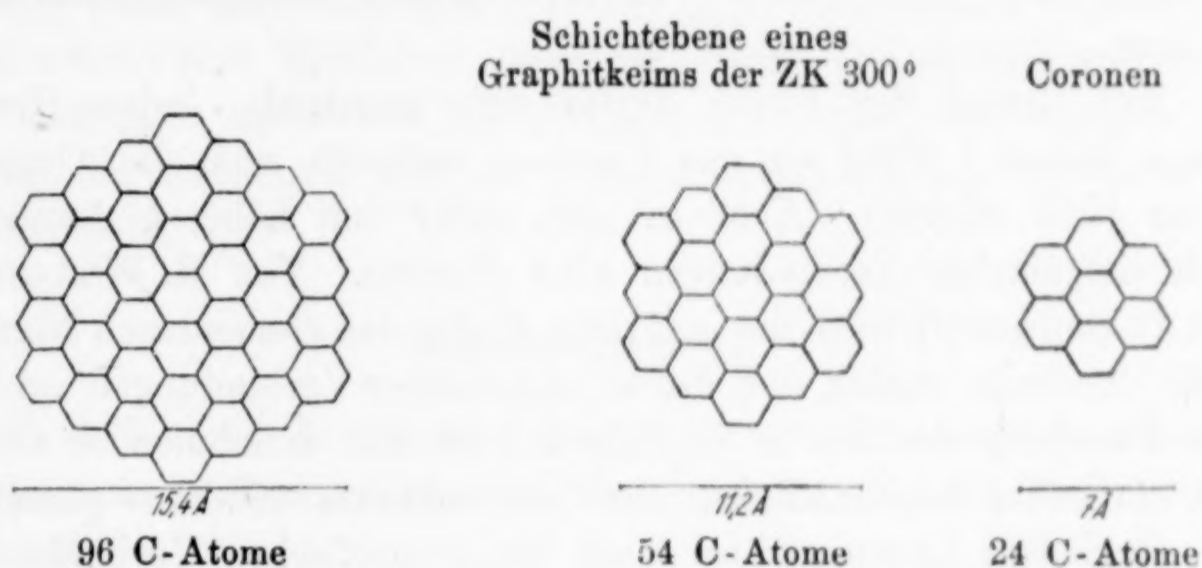


Abb. 8. Kleinste gleichmäßig ausgebildete Sechsecknetze

phischen Bestimmung für den Durchmesser der Graphitkeime zuverlässiger erscheint als der Wert für die Höhe, da hier eine Verbreiterung der Interferenz durch Schwankung der Gitterkonstanten unwahrscheinlich ist, da das Sechsringnetz sehr stabil ist und auch die Änderung des C—C-Abstandes gegenüber grobkristallinem Graphit gering ist. Da Coronen nicht die größte aromatische Verbindung ist, liegt also die Zahl der in den Schichtebenen vereinigten Sechsringe in der Größenordnung aromatischer Moleküle.

Am Rande der aromatischen Moleküle sind die freien Valenzen der C-Atome durch andere Atome, z. B. Wasserstoff abgesättigt. In derselben Weise können wir annehmen, daß die Ränder der

<sup>1)</sup> E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43** (1937), 752, 827.

<sup>2)</sup> O. SCHMIDT, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43** (1937), 238.

<sup>3)</sup> R. WIZINGER, Organische Farbstoffe, Dümmlers Verlag, Bonn 1933.

<sup>4)</sup> R. SCHOLL u. K. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932), 902.

Schichtebenen der Graphitkeime ihre freien Valenzen durch Bindung der zwischen den Keimen liegenden Kohlenstoffverbindungen absättigen.

In dem Elektronenzustand des Sechsringnetzes besteht nach den Arbeiten von E. HÜCKEL<sup>1)</sup> und O. SCHMIDT<sup>2)</sup> kein prinzipieller Unterschied zwischen einem aromatischen Molekül und der Schichtebene des Graphit. Die „aromatischen“ vierten Elektronen gehen mit wachsender Größe des Sechsringnetzes in die Leitfähigkeits-elektronen des Graphit über. Den Unterschied im elektrischen Leitvermögen können wir ähnlich wie zwischen ZK 300<sup>0</sup> und ZK 1000<sup>0</sup> durch die isolierenden Verbindungen am Rande der Sechsecknetze und den dadurch hervorgerufenen Übergangswiderstand erklären.

Auf Grund der Farbe dürfte sich gleichfalls keine Grenze ziehen lassen. Wohl ist das Coronen blaßgelb und die Graphitkeime sind schwarz. Aber es gibt unter den höheren Aromaten auch tiefgefärbte Verbindungen aller Farben. Von R. WIZINGER<sup>3)</sup> und O. SCHMIDT<sup>4)</sup> wird die schwarze Farbe des elementaren Kohlenstoffs durchaus analog der Farbe organischer Verbindungen erklärt. Ein Übergang der Farbe in Schwarz ist mit zunehmender Größe und sinkender Regelmäßigkeit der Sechsecknetze durchaus plausibel.

Geeignete Lösungsmittel lösen die aromatischen Verbindungen. Dies gilt aber, wie wir zeigen konnten, auch für die Graphitkeime. Die Löslichkeit ist daher im wesentlichen eine Frage der chemischen Beschaffenheit des Randes des Sechsringnetzes, im Fall der Graphitkeime also der Randverbindungen. Hier ist allerdings noch zu klären, wie weit bei der Lösung der Zuckerkohle die einzelnen Schichtebenen der Graphitkeime im Kristallverband bleiben.

Die aromatischen Verbindungen sind im allgemeinen im Vakuum verdampfbar. Demgegenüber ist ein Verdampfen der Graphitkeime noch nicht beobachtet worden. Hier dürfte aber die Vergrößerung der Schichtebenen durch die an das Sechsringnetz gebundenen Randverbindungen und deren Verwachsungen miteinander den Unterschied erklären.

Dabei ist es wohl möglich, durch chemische Einwirkung die Kohlesubstanz vollständig in kleinere flüchtige Moleküle überzuführen.

<sup>1)</sup> E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43** (1937), 752, 827.

<sup>2)</sup> O. SCHMIDT, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43** (1937), 238.

<sup>3)</sup> R. WIZINGER, Organische Farbstoffe, Dümmlers Verlag, Bonn 1933.

<sup>4)</sup> O. SCHMIDT, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43** (1937), 238.

Dies zeigt die „Kohleverflüssigung“ der I. G. Farbenindustrie. Auch definierte aromatische Verbindungen können hier erhalten werden, wie die Darstellung von Coronen<sup>1)</sup> aus Steinkohle durch Hydrierung ergibt.

Zu klären bleibt noch die Frage, wie weit eine der Graphitstruktur ähnliche Anordnung der Sechseckebenen zueinander auch in den Kristallen der höheren aromatischen Verbindungen der Fall ist.

Zusammenfassend gewinnt man den Eindruck, daß sich keine scharfe Grenze zwischen den Gebieten der aromatischen Verbindungen und des elementaren Kohlenstoffs ziehen läßt. Es sieht so aus, als wenn die Bildung des elementaren Kohlenstoffs allmählich aus aromatischen Molekülen über die ersten Graphitkeime erfolgt, ohne daß eine natürliche Trennungslinie zwischen der organischen Chemie der Aromaten und der anorganischen Chemie des Graphit deutlich wird.

### Zusammenfassung

Zum Studium der Bildung des elementaren Kohlenstoffs wurden aus Saccharose Zuckerkohlen bei Temperaturen von 300° bis 1100° dargestellt.

Bei 1000° und bei 1100° entsteht elementarer Kohlenstoff von einer Kristallgröße von  $10 \cdot 30 \cdot 30 \text{ \AA}^3$ .

Schon bei 300° enthält die Kohle kleinste Graphitkeime aus etwa 4—5 Schichtebenen mit einem Durchmesser von etwa 10 Å.

Der elektrische Widerstand sinkt mit steigender Darstellungstemperatur von über  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  bis auf  $4 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ . Diese Abnahme ist bewirkt durch die Zersetzung der zwischen den Keimen liegenden isolierenden Kohlenstoffverbindungen.

Die niederen Temperaturstufen der Kohle enthalten sauer reagierende OH-Gruppen, die Natronlauge neutralisieren.

Infolge dieser sauren und polaren Gruppen ist die ZK 300° ähnlich den Huminsäuren in geeigneten Flüssigkeiten löslich.

Die in den dunkelbraunen Lösungen gelöste Substanz ist in allem Wesentlichen identisch mit der ungelösten Kohle. Insbesondere werden die Graphitkeime mitgelöst.

<sup>1)</sup> Patent I. G. Farbenindustrie, E. P. 470 338.

Zwischen der Chemie der Schichtebenen kleinster Graphitkeime und den polycyclischen Aromaten kann zur Zeit keine scharfe Grenze gezogen werden. Größe, chemische Absättigung der Randatome, Elektronenzustand, Farbe, Löslichkeit und Flüchtigkeit lassen es möglich erscheinen, daß die Kristalle des elementaren Kohlenstoffs sich aus aromatischen Verbindungen in allmählichem Übergang über die Graphitkeime bilden, ohne daß sich eine natürliche Grenze zwischen der organischen Chemie der Aromaten und der anorganischen Chemie des Graphit abzeichnet.

**Rostock**, *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. August 1940.

## Dispersitätsmessungen an einem hochpolymeren Metaphosphat nach Tammann

VON OLE LAMM UND HARRY MALMGREN

Mit 12 Abbildungen im Text

### Einführung

Die Mannigfaltigkeit der organischen hochpolymeren Chemie ist gewissermaßen durch die Reaktionsträgheit des Kohlenstoffatoms in Verbindung mit anderen Atomen und in Selbstbindung bedingt. Die anorganischen Hochpolymeren sind oft nur im festen Zustande wohl definiert, während sie im gelösten Zustande leicht tiefgreifenden Reaktionen und Alterungserscheinungen unterliegen. Als hochpolymer im eigentlichen Sinne wird dabei eine hochmolekulare Substanz betrachtet, deren Molekeln durch homöopolare Valenzen zusammengehalten sind und deren Struktur ein solches Bauprinzip zugrunde liegt, daß die Polymerisation prinzipiell unbegrenzt sein kann. Eine Darstellung des Themas „Anorganische Riesenmoleküle“ wurde von H. G. GRIMM<sup>1)</sup> veröffentlicht.

Zwei Substanzen, der amorphe Schwefel und das polymere Phosphonitrilchlorid  $(\text{PNCl}_2)_x$ , beide von kautschukähnlicher Beschaffenheit und Struktur, das letztere von STOKES<sup>2)</sup> entdeckt, wurden von TRILLAT und FORESTIER<sup>3)</sup> (Schwefel) und von K. H. MEYER und Mitarbeitern<sup>4,5)</sup> röntgenographisch untersucht. Diese Substanzen geben im gedehnten Zustande ein Faserdiagramm, das dem des natürlichen oder schwach vulkanisierten Kautschuks sehr ähnlich ist. Diese

<sup>1)</sup> H. G. GRIMM, Naturwiss. 27 (1939), 1.

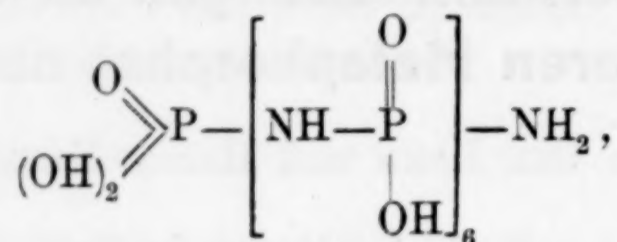
<sup>2)</sup> H. N. STOKES, Amer. Chem. Journ. 17 (1895) 275; 18 (1896), 629 u. 780; 19 (1897), 782. — Z. anorg. Chem. 19 (1899), 36.

<sup>3)</sup> J. J. TRILLAT u. H. FORESTIER, Bull. Soc. Chim. France. Documentat. [4] 51 (1932), 248.

<sup>4)</sup> K. H. MEYER, Trans. Faraday Soc. 32, I (1936), 148.

<sup>5)</sup> K. H. MEYER, W. LOTMAR u. G. W. PANKOW, Helv. chim. Acta 19 (1936), 930.

Substanzen sind nicht bzw. nur sehr schwierig in Lösung zu untersuchen. Das polymere Phosphonitrilchlorid hat ein enormes Quellungsvermögen in Benzol und dürfte, auch wenn es schließlich in Lösung zu bringen wäre, sehr starke Lösungsanomalien zeigen. Von den Hydrolyseprodukten, den Metaphosphorsäuren, sind keine eigentlichen Hochpolymeren bekannt, obwohl die von STOKES beschriebene Säure  $(\text{PN}(\text{OH})_2)_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welcher dieser Forscher folgende Struktur zuschrieb:



schon eine gewisse Kettenlänge besitzt.

Anorganische Substanzen von glasartiger Beschaffenheit (auch außerhalb des Gebietes der Silikatgläser) kennt man bekanntlich viele, deren hochpolymerer Charakter wahrscheinlich ist. Hierher gehören u. a. unlösliche Salze gewisser Metaphosphorsäuren. Die Darlegungen von TAMMANN<sup>1)</sup> über Polymetaphosphate enthalten auch die Beschreibung eines in Wasser löslichen Salzes, das zwar als ein Hexametaphosphat bezeichnet wird, dessen kolloidaler Charakter aber von TAMMANN sehr klar erkannt wurde. Dieses Salz ist Gegenstand der folgenden Untersuchung. Es schien ein besonderes Interesse verlangen zu können, weil hier ein kolloides Salz lösungsbeständig zu sein schien und eher als reines Hochpolymeres anzusehen war, als die in der anorganischen Chemie sonst so oft studierten Oxyhydrate und deren Salze. Über die Natur dieser letzteren vgl. u. a. JANDER und JAHR<sup>2)</sup>, WEISER und MILLIGAN<sup>3)</sup> sowie HURD<sup>4)</sup>. Mit wenigen Ausnahmen scheinen nämlich auf diesem Gebiete nicht nur Kondensations- (bzw. Polymerisations-), sondern auch Assoziations- und Kristallisationserscheinungen für die Ausbildung von Kolloideigenschaften verantwortlich zu sein. Offenbar verleiht das Phosphoratom der Atomverkettung eine fast an die organischen Verbindungen erinnernde Reaktionsträgheit, die schon bei der Pyrophosphorsäure wohlbekannt ist.

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Z. physik. Chem. **6** (1890), 122. — J. prakt. Chem. [2] **45** (1892), 417.

<sup>2)</sup> G. JANDER u. K. F. JAHR, Kolloid-Beih. **41** (1934), 1; (1935), 297; **43** (1936), 295.

<sup>3)</sup> H. B. WEISER u. W. O. MILLIGAN, Trans. Faraday Soc. **32**, I (1936), 358. — Chem. Reviews **25** (1939), 1.

<sup>4)</sup> C. B. HURD, Chem. Reviews **22** (1938), 412.

Außer TAMMANN hat in neuerer Zeit auch P. PASCAL<sup>1)</sup> den kolloiden Charakter gewisser Metaphosphate kryoskopisch und viskosimetrisch beobachtet und diskutiert, und insbesondere den genetischen Zusammenhang der verschiedenen Metaphosphate studiert. Es ist in der Tat überraschend und interessant, aus den Beobachtungen PASCALS zu sehen, daß die thermischen Reaktionsverhältnisse bei dieser Substanz den Verhältnissen bei Schwefel sowie Phosphonitrilchlorid recht ähnlich sind. In allen 3 Fällen bilden sich leicht niedrigmolekulare, ringförmige Moleküle, die aber unter gewissen Verhältnissen, insbesondere der Temperatur, aufgespalten werden und sich zu hochpolymeren Gebilden umlagern. Diese Hochpolymeren erleiden bei Temperaturen, die wesentlich über ihren Bildungstemperaturen liegen, wiederum eine Aufspaltung: Der bei 200° C hochviskose Schwefel wird bei höherer Temperatur wieder dünnflüssig, aus dem Phosphonitrilchloridkautschuk wird durch Destillation die ganze Serie niedriger Polymerisate gewonnen [vgl. hierzu auch SCHMITZ-DUMONT<sup>2)</sup>] und bei Metaphosphaten sind ähnliche Erscheinungen häufig, indem niedrigmolekulare, leichtlösliche Produkte bei Temperaturen entstehen, die höher liegen als die zur Bildung der unlöslichen bzw. molekularkolloidlöslichen Salze erforderlichen; vgl. die übersichtliche Darstellung PASCALS<sup>1)</sup>. Bei dem thermischen Verhalten von Schwefel und Metaphosphat besteht weiterhin Ähnlichkeit in der Bedeutung des „Einfrierens“ von bei höheren Temperaturen gewonnenen Molekularzuständen durch rasche Abkühlung der Schmelze.

Wenn wir annehmen, daß die Unlöslichkeit des sog. MADDRELLschen Salzes durch Raumkondensation mit homöopolaren Valenzen verursacht ist, ist das allerdings hypothetisch (es könnte z. B. auch niedrigmolekular ohne abdissoziierbare Kationen sein). Dasselbe gilt für die allerdings naheliegende Annahme, daß das hochmolekular lösliche, von TAMMANN dargestellte Salz hauptsächlich durch Linearkondensation entstanden sei. Für diese Auffassung spricht u. a. die Tatsache, daß das Salz nach TAMMANN kautschukähnlich mittels Alkohol aus wäßriger Lösung ausgefällt werden kann, vgl. TAMMANN<sup>3)</sup>. Daß auf dem Gebiete der Metaphosphate spezielle und im einzelnen noch unaufgeklärte Konstitutionseigenschaften berücksichtigt werden

<sup>1)</sup> P. PASCAL, Bull. Soc. Chim. France Documentat. [4] 33 (1923), 1611; 35 (1924), 1119 u. 1131.

<sup>2)</sup> O. SCHMITZ-DUMONT, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45 (1939), 651.

<sup>3)</sup> G. TAMMANN, Z. physik. Chem. 6 (1890), 135.

müssen, geht u. a. aus der Erscheinung der nichtdissoziierbaren Kationen hervor, die z. B. TAMMANN zur Formulierung der Salze  $\text{Na}_2[\text{Na}_4(\text{PO}_3)_6]$  und  $\text{Na}_4[\text{Na}_2(\text{PO}_3)_6]$  führte. Diese Verhältnisse können offenbar nicht ohne spezielle Einsicht in die Raumkoordination der Atome verstanden werden und bedürfen auch weiterer experimenteller Untersuchung.

### Polymetaphosphat nach TAMMANN

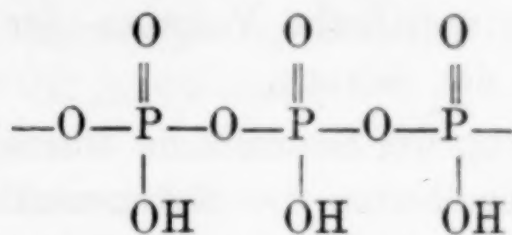
Das Ausgangsmaterial der Dispersitätsmessungen wurde durch Erhitzen von Monokaliumphosphat im Platintiegel bis zur Rotglut während 20 Minuten erhalten. Der Gewichtsverlust ist, auf Wasser berechnet, quantitativ. Das Salz sintert dabei zu einer weißen, harten Masse, ohne zu schmelzen. Nach Pulverisierung wurde sie mit 2 Äquivalenten (auf  $\text{PO}_3$  gerechnet)  $\text{NaCl}$  in konzentrierter wäßriger Lösung behandelt, wobei das Pulver quillt und zu einer äußerst zähflüssigen und elastischen Masse zusammenfließt. Durch diese Behandlung wird K teilweise durch Na ersetzt, wonach die Substanz in Wasser löslich ist. Das durch Erhitzen erhaltene Salz kann auch in anderer Weise in Lösung gebracht werden, vgl. PASCAL<sup>1)</sup>. Die wäßrige Lösung wird von einem kleinen Rest unlöslichen Phosphats durch Filtrieren befreit und mit  $\text{NaCl}$  ausgefällt, wobei die zähe Masse wiedergewonnen wird. Sie wird durch Kneten mit 50 % Alkohol  $\text{Cl}'$ -frei erhalten und durch Erhitzen auf 70 °C von Alkohol befreit. Die 1 % ige wäßrige Lösung ist 5 mal zäher als Wasser und wird durch Salze, Dioxan, Aceton usw. gefällt. Die Zähigkeit sinkt auf normale Werte bei Zusatz von  $\text{HCl}$  oder  $\text{NaOH}$ . Die Verminderung der Zähigkeit kann auch durch 0,3 m  $\text{NaCNS}$ -Lösung erzielt werden. In höherer Konzentration wirkt auch dieses Salz fällend. Die Elektrolytempfindlichkeit des Zähigkeitsinkrements zeigt dessen Charakter als Elektroviskosität, während die hohen Werte desselben in reinem Lösungsmittel auf niedrige Dispersität deuten. Die Zähigkeitsinkremente gewisser von PASCAL<sup>1)</sup> beschriebener Salze sind von derselben Größenordnung wie beim TAMMANN-schen Salz.

Das erhaltene Polymetaphosphat reagiert neutral, die zugrundeliegende Säure ist also eine starke. Über die potentiometrische Titrierung des Hexametaphosphates vgl. RUDY und SCHLOESSER<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> P. PASCAL, Bull. Soc. Chim. France Documentat. [4] **33** (1923), 1611; **35** (1924), 1119 und 1131.

<sup>2)</sup> H. RUDY u. H. SCHLOESSER, Ber. dtsch. chem. Ges. **73** (1940), 484.

Fadenmolekular aufgefaßt, und ohne Rücksicht auf spezielle Konstitutionseigenschaften, würde das TAMMANN'sche Kondensationsprodukt die folgende Atomkette enthalten:

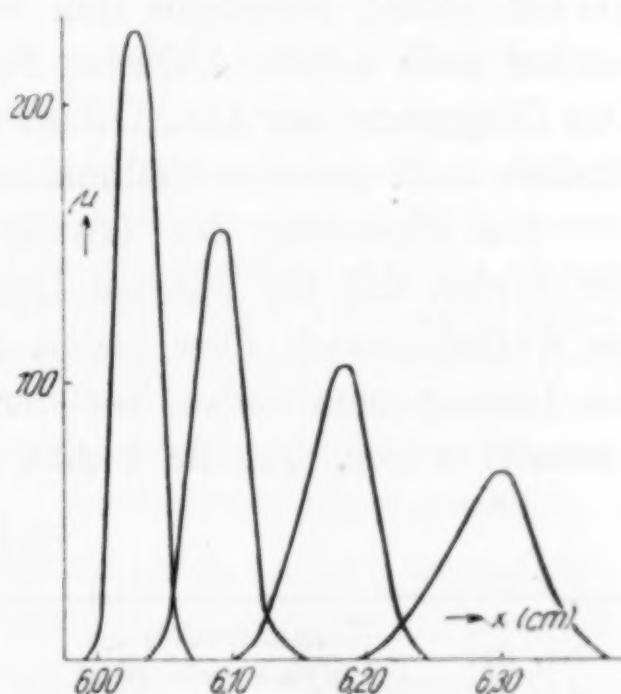


Da jede  $\text{HPO}_3$ -Einheit noch immer ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom enthält, besteht offenbar die Möglichkeit zur Verzweigung.

### Dispersitätsmessung in salzsaurer Lösung

Sedimentation. Abb. 1 zeigt das Sedimentationsdiagramm bei Ultrazentrifugierung einer 0,48 % igen Lösung in 0,1 n-HCl. Die

Abb. 1. Sedimentationsdiagramm von Polymetaphosphat in salzsaurer Lösung. Jeder Hügel entspricht der sedimentierenden Grenzfläche zu einer gegebenen Zeit. Die sukzessive Zeitdifferenz war 10, 20 und 20 Minuten. Abszisse ist Abstand vom Rotationszentrum, die Ordinate ist proportional dem Konzentrationsgradienten in der Zelle und ist photographisch mittels der Skalenmethode als Linienverschiebung gemessen



Spitzen geben die Lagen der sedimentierenden Grenzfläche zu verschiedenen Zeiten. Die Zeitdifferenz betrug 10—20 Minuten bei einer Zentrifugalbeschleunigung von rund  $3 \cdot 10^5 \times$  dem Schwerfeld. Die Sedimentationskonstante wurde gemäß dem SVEDBERG'schen Ausdrucke

$$s = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{\omega^2 x_m} \cdot \frac{\eta_t(1 - V\rho)_{20}}{\eta_{20}(1 - V\rho)_t} \text{ c g s}$$

berechnet, wo

$dx$  = die in der Zeit  $dt$  durchmessene Sedimentationsstrecke,

$\omega$  = die Winkelgeschwindigkeit,

$x_m$  = der mittlere Abstand der sedimentierenden Grenzfläche vom Rotationszentrum während der Zeit  $t$  bis  $t + dt$ ,

- $\eta_t$  = die Zähigkeit des Mediums bei der Versuchstemperatur,  
 $\eta_{20}$  bei 20° C,  
 $\rho$  = die Dichte des Mediums,  
 $V$  = das partielle spezifische Volumen der sedimentierenden Substanz in der Lösung.

Für die Beobachtung der Grenzfläche wurde die Skalenmethode verwendet. Betreffs Einzelheiten der Sedimentationsmessung sei auf den Aufsatz „Ultrazentrifugierung und Diffusion als Methoden zur Untersuchung des Molekularzustandes in Lösung“ von einem der Verfasser (L.) in BAMANN und MYRBÄCK, „Die Methoden der Fermentforschung“<sup>1)</sup> sowie auf das Werk „Die Ultrazentrifuge“ von SVEDBERG und PEDERSEN<sup>2)</sup> verwiesen.

Die von Anfang an gehegte Vermutung, daß die Substanz wegen osmotischer Anomalien nicht in elektrolytfreier Lösung untersucht werden sollte, bestätigte sich vollkommen, indem die Substanz in solcher auch bei den höchsten Feldern überhaupt nicht sedimentierte. Das Diagramm der Abb. 1 zeigt dagegen eine normale Sedimentation, ähnlich z. B. der des Eialbumins.

Die Bereitung der Lösung bei diesen Messungen geschah in der Weise, daß die wäßrige Lösung des Polymetaphosphates zuerst im Kollodiumsack über Nacht gegen Wasser dialysiert und dann die Lösung unmittelbar vor der Zentrifugierung mittels HCl sauer gemacht wurde. Tabelle 1 gibt die Sedimentationskonstante bei ver-

Tabelle 1

Nr. der Messung	Konzentration an Polymetaphosphat (%)	HCl (p <sub>H</sub> )	Relative Zähigkeit der Lösung	Sedimentationskonstante $s \cdot 10^{13} \text{ c g s}$
1	1,00	0,6	1,50	2,12
2	1,00	1,1	1,54	2,29
3	1,00	2,3	2,66	1,54
4	1,00	3,1	3,25	1,15
5	0,48	1,0	1,35	2,61
6	0,18	1,0	1,22	2,67
Extrapoliert	0	1,0	—	2,7

schiedenen Konzentrationen und p<sub>H</sub>-Werten. Das Diagramm der Abb. 1 bezieht sich auf die Messung 5. Messung 1 stammt aus einer anderen Synthese des Polymetaphosphates und beweist, daß eine

<sup>1)</sup> O. LAMM, in BAMANN und MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung, Leipzig 1940.

<sup>2)</sup> T. SVEDBERG u. K. O. PEDERSEN, Die Ultrazentrifuge. Leipzig 1940.

approximative Reproduzierbarkeit der Lösung besteht. Der letzte Wert der Tabelle 1 wurde aus den Messungen 2, 5 und 6 durch Extrapolation auf die Konzentration Null erhalten:  $s = 2,7 \cdot 10^{-13}$  c g s.

In zu schwach saurer Lösung verläuft die Sedimentation nicht normal. Die Form der Abweichung bei  $p_H = 3,1$  zeigt Abb. 2. Aus einem solchen Diagramm sind natürlich die Molekulareigenschaften nicht ohne weiteres berechenbar.

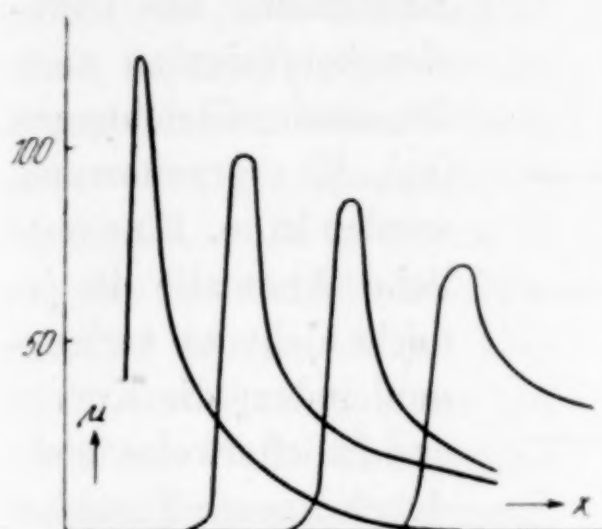


Abb. 2. Sedimentationsdiagramm von Polymetaphosphat. Die Lösung enthält zu wenig Elektrolyt, um die Konzentrationsanomalien auszuschalten

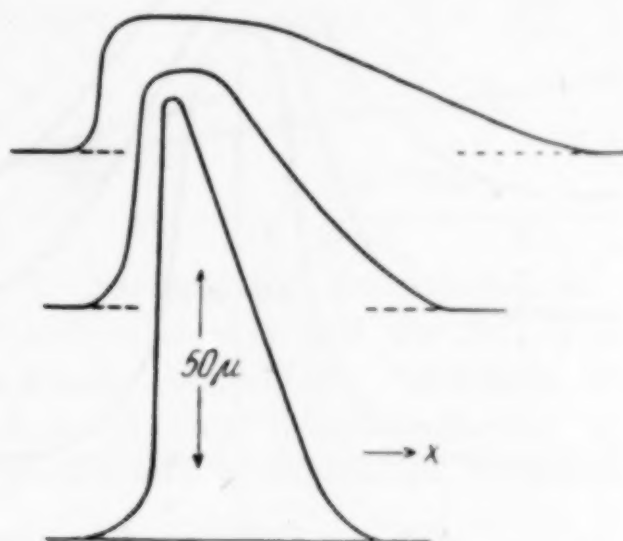


Abb. 3. Diffusionsdiagramm von Polymetaphosphat ohne Elektrolytzusatz. Die Abweichungen von der Gestalt der GAUSS'schen Fehlerkurve zeigen Quellungsdiffusion an. Abszisse: Höhe in der Diffusionsküvette. Ordinate: Konzentrationsgradient, in Skalenstrichverschiebungen gemessen

Diffusion. Messungen der freien Diffusion wurden mittels der Skalenmethode in der Schieberküvette nach LAMM<sup>1)</sup> ausgeführt. Die Versuchstemperatur war dabei 20°,00. Zum Vergleich wurden auch die Sedimentationsdiagramme zur Berechnung der Diffusionskonstante ausgenutzt. Die Umrechnung auf 20° C wurde dabei gemäß der Gleichung

$$D_{20} = D_t \cdot \frac{\eta_t}{\eta_{20}} \cdot \frac{293,2}{273,2 + t}$$

ausgeführt.

Wenn in reinem Wasser gemessen wird, treten die infolge der abnormen Zähigkeit zu erwartenden Anomalien sehr stark zutage, und die Berechnung gibt keinen wahren Diffusionskoeffizienten. Die Abb. 3 (Versuch mit 1 % Polymetaphosphat gegen Wasser geschichtet) läßt dies erkennen. Das Phänomen hat eher den Charakter einer

<sup>1)</sup> O. LAMM, in BAMANN u. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung. Leipzig 1940. — Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis [IV] 10, No. 6, Diss. Uppsala 1937.

Quellung als einer freien Diffusion. Infolge der Instabilität der Substanz in saurer Lösung kann stärkere HCl-Lösung als 0,1 n nicht angewendet werden. Abb. 4 gibt 3 Diffusionskurven, 0,5 % Polymetaphosphat in 0,1 n-HCl gegen 0,1 n-HCl geschichtet. Die

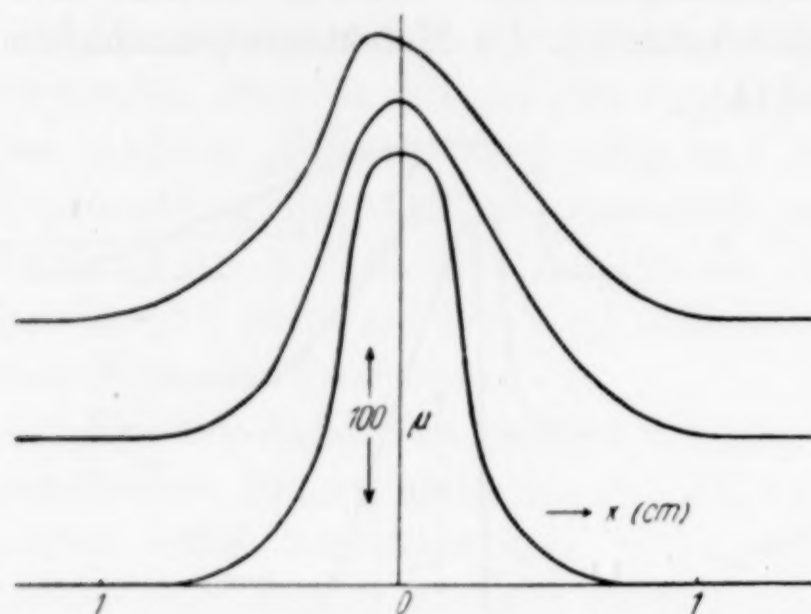


Abb. 4. Diffusionsdiagramm von Polymetaphosphat in salzsaurer Lösung

Kurven haben nunmehr einen mehr normalen Verlauf, so daß eine Berechnung des Diffusionskoeffizienten nach den idealen Gleichungen [vgl. <sup>1)</sup>] vorgenommen werden kann. Eine restliche Anomalie ist jedoch nicht zu verleugnen, indem die Kurven ersichtlicherweise nicht durch lineare Transformation der Koordinatenachsen zur Kongruenz gebracht werden können, wie das bei idealer Diffusion der Fall sein sollte.

Die mit der Diffusionsapparatur gewonnenen Versuchsdaten gehen aus Tabelle 2 hervor. Die Konzentration von HCl war 0,1 n,

Tabelle 2

Konzentration an Polymetaphosphat (%)	Diffusionszeit (Sek.)	$D \cdot 10^7$ aus d. Inflexionsbreite (c g s)	$D \cdot 10^7$ aus Normalanalyse (c g s)	Maximalhöhe der Kurve in Normalkoordinaten
1,00	4770	6,1	9,7	2,23
1,00	10150	7,1	14,8	2,11
1,00	28000	9,9	—	—
0,50	14340	7,6	8,9	2,11
0,50	20940	9,6	11,5	2,06
0,50	26580	10,3	13,2	2,05
0,50	84960	17,4	21,7	2,00

da niedrigere Konzentration zu starke Anomalien bestehen läßt. Die erste Spalte gibt die Konzentration an Polymetaphosphat in den 2 Versuchsserien, die zweite die Zeit nach Beginn der Schichtung,

<sup>1)</sup> O. LAMM, in BAMANN u. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung. Leipzig 1940. — Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis [IV] 10, No. 6; Diss. Uppsala 1937.

die dritte den Diffusionskoeffizienten aus der Breite der Kurve in der Höhe der Inflexionspunkte<sup>1)</sup> und die vierte denselben mittels Normalanalyse [LAMM<sup>2)</sup>] berechnet. Die letzte Spalte schließlich enthält die Maximalhöhen in Normalkoordinaten. Bei ideal einheitlicher Diffusion soll diese  $5/\sqrt{2\pi} = 1,995$  betragen. Der experimentelle Wert liegt höher. Außerdem bemerkt man einen starken Gang in den  $D$ -Werten, die mit der Zeit größer werden, und eine bedeutende Abhängigkeit von der Berechnungsmethode. Unter diesen Verhältnissen scheint, da die Anomalie größtenteils von der Instabilität der Substanz in saurer Lösung herrührt, eine Extrapolation auf die Zeit Null nicht ohne Berechtigung, um so viel mehr, als diese wirklich zu einem von den Versuchs- und Berechnungsbedingungen unabhängigen Diffusionskoeffizienten führt. Es wird  $D_{20} \approx 5,5 \cdot 10^{-7}$  c g s, vgl. Abb. 5.

Aus den Sedimentationsdiagrammen kann der Diffusionskoeffizient prinzipiell auf Grund der Verbreiterung der Kurven (vgl. Abb. 1) mit der Zeit erhalten werden. Bei einer uneinheitlichen Substanz ist jedoch diese Diffusionsverbreiterung durch eine Sedimentationsverbreiterung überlagert, und das Ausmessen der Breiten wird am besten zur Beurteilung der Uneinheitlichkeit benutzt. Abb. 6 gibt darüber Aufschluß, indem bei einheitlicher Substanz eine horizontale Linie hätte erhalten werden müssen.

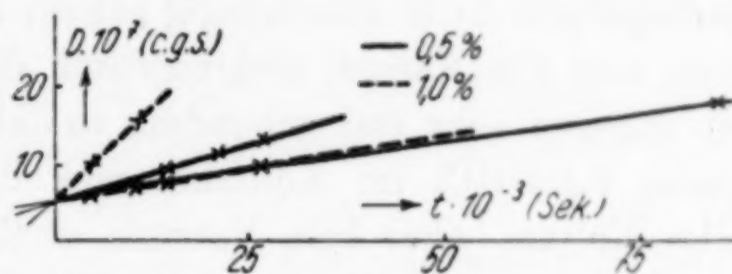


Abb. 5. Extrapolation des berechneten Diffusionskoeffizienten auf die Zeit Null. Die 4 Linien entsprechen Versuchen bei zwei verschiedenen Konzentrationen, berechnet nach zwei verschiedenen Verfahren

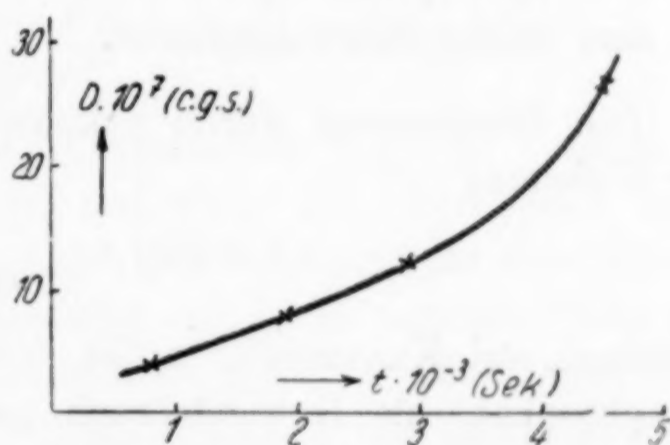


Abb. 6. Die Polydispersität des Polymetaphosphates geht aus der Zeitabhängigkeit des aus den Sedimentationsdiagrammen berechneten Diffusionskoeffizienten hervor

<sup>1)</sup> Die Höhenlage (Ordinate) der Inflexionspunkte wird durch Division der Maximalhöhe (Ordinate des Scheitels) mit der Quadratwurzel aus der Basis  $e$  der natürlichen Logarithmen erhalten.

<sup>2)</sup> O. LAMM, in BAMANN u. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung. Leipzig 1940. — Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis [IV] 10, No. 6, Diss. Uppsala 1937.

Das partielle spezifische Volumen. Nach TAMMANN<sup>1)</sup> ist die Zusammensetzung des Salzes nach der Behandlung mit NaCl-Lösung  $K_2(Na_4(PO_3)_6)$ . Die Analyse ergab in unserem Falle:

12,31 % K	Berechnet für $KNa_2(PO_3)_3$	12,13 % K
29,05 % P	„ „ „	28,90 % P.

Jedoch muß wohl der Gehalt an Kalium als von den Darstellungsbedingungen nicht unabhängig gelten, da die Substanz nicht kristallisiert und das Kalium elektrolytisch dissoziierbar ist. Das Natrium ist dagegen sehr fest gebunden, so daß das Salz in 0,1 n-HCl-Lösung gegen 0,1 n-HCl im Kollodiumsack dialysierbar ist, wobei es zwar alles Kalium, aber kein Natrium verliert. Bei Fortsetzung der Dialyse gegen reines Wasser wird die Lösung Cl<sup>-</sup>-frei. Das partielle spezifische Volumen wurde an dieser Lösung bestimmt. Nach Einengen der Lösung und Trocknen im Trockenschrank ergab die Analyse:

32,94 % P.	Berechnet für $HNa_2(PO_3)_3$	32,78 % P.
------------	-------------------------------	------------

In einer 0,44 %-Lösung dieser Säure ist  $[H_3O^+]$  rund  $2 \cdot 10^{-2}$ , was auf eine starke Säure hindeutet.

Die Bestimmung wurde pyknometrisch ausgeführt und gemäß der Gleichung

$$(1 - V\rho) = \frac{1 - w}{m} \cdot \frac{dm}{dw}$$

berechnet, vgl. KRAEMER<sup>2)</sup>.  $w$  ist der Gehalt der Lösung an Polymetaphosphat, als Gewichtsbruch gemessen,  $m$  das Gewicht des Pyknometerinhaltes. Tabelle 3 gibt nähere Auskunft. In dem Kon-

Tabelle 3

$m$ (g)	$w$ (%)	$\frac{\Delta m}{\Delta w}$	$\frac{1 - w}{m} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta w}$
21,4132	0	—	—
21,4429	0,224	13,26	0,617
21,4718	0,441	13,32	0,618
21,5000	0,653	13,30	0,615
21,5354	0,892	14,81	0,68

zentrationintervall von 0 bis 0,5 % ist  $(1 - V\rho)$  genügend konstant, und der zu benutzende Wert ist 0,62. Durch Proportionsberechnung aus zugänglichen Werten der spezifischen Gewichte von Meta-

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Z. physik. Chem. **6** (1890), 122. — J. prakt. Chem. [2] **45** (1892), 417.

<sup>2)</sup> T. SVEDBERG u. K. O. PEDERSEN, Die Ultrazentrifuge. Leipzig 1940.

phosphorsäure und Natriummetaphosphat wurde der Wert 0,59 gefunden.

Berechnungen. Aus den Werten  $s = 2,7 \cdot 10^{-13}$  cgs,  $D = 5,5 \cdot 10^{-7}$  cgs kann nunmehr das Molekulargewicht mittels SVEDBERG'S<sup>1)</sup> Gleichung berechnet werden:

$$M = \frac{R T \cdot s}{D (1 - V \varrho)}$$

Es ergibt sich  $M = 20,000$  für die frisch bereitete Lösung. Nach unten zu beschreibenden Versuchen zu schließen, entspricht dieser Wert einem durch die Salzsäure schon abgebauten Salz. Wegen der Unbeständigkeit in saurer Lösung kann das mittlere Molekulargewicht nicht unmittelbar durch Messungen des Sedimentationsgleichgewichtes erhalten werden.

Unter der Voraussetzung langgestreckter Partikeln ist die Berechnung des Reibungsverhältnisses  $f/f_0$  von Interesse<sup>1)</sup>:

$$\frac{f}{f_0} = 10^{-8} \sqrt[3]{\frac{1 - V \varrho}{D^2 s V}} \text{ (Wasser, } 20^\circ \text{ C).}$$

Insofern die Abweichung dieses Verhältnisses  $f/f_0$  von 1 durch die langgestreckte Form bedingt ist und diese als ellipsoidisch angenommen werden darf, berechnet sich nämlich damit ein durchschnittliches Achsenverhältnis des Moleküls, vgl. <sup>1)</sup>. In unserem Falle wird  $f/f_0 = 2,75$  und das Achsenverhältnis gleich 1:45. Diese langgestreckte Form steht mit der hohen Zähigkeit des Salzes in reiner Lösung im Einklang. Bei der Berechnung ist vorausgesetzt, daß keine Anomalien, etwa von der Art des DEBYE-HÜCKEL'schen Relaxationseffektes, berücksichtigt zu werden brauchen. Dies ist natürlich bei diesem polyvalenten Anion nur in erster Annäherung der Fall, auch wenn die Bewegungshinderung nicht so groß ist, wie im ersten Moment befürchtet werden könnte, denn die Ladungen am einzelnen Ion dürfen als weit voneinander entfernt liegend angesehen werden. Es wäre aber verfrüht, auf das berechnete Achsenverhältnis mehr als orientierenden Wert zu legen.

### Dispersitätsmessung in Rhodannatriumlösung

Abb. 7 zeigt, daß das abnorme Zähigkeitsinkrement durch 0,3 m-NaCNS fast verschwindet, indem die relative Zähigkeit sich dem Wert 1 nähert. Die Messung bezieht sich auf eine 0,5 % ige

<sup>1)</sup> T. SVEDBERG u. K. O. PEDERSEN, Die Ultrazentrifuge. Leipzig 1940.

Lösung des TAMMANN'schen Phosphates  $K_2(Na_4(PO_3)_6)$ . Höhere Konzentration des Rhodanids wirkt fällend auf das Phosphat.

Abb. 8 gibt das Sedimentationsdiagramm in 0,25 m-NaCNS. Eine rasch sedimentierende Hauptkomponente ist von einem langsameren Trabanten begleitet. Die Konzentration des letzteren ist, nach der Fläche auf dem Diagramm beurteilt, so klein, daß wir von



Abb. 7. Änderung der relativen Zähigkeit des Polymetaphosphates in wäßriger Lösung bei Zusatz von Natriumrhodanid

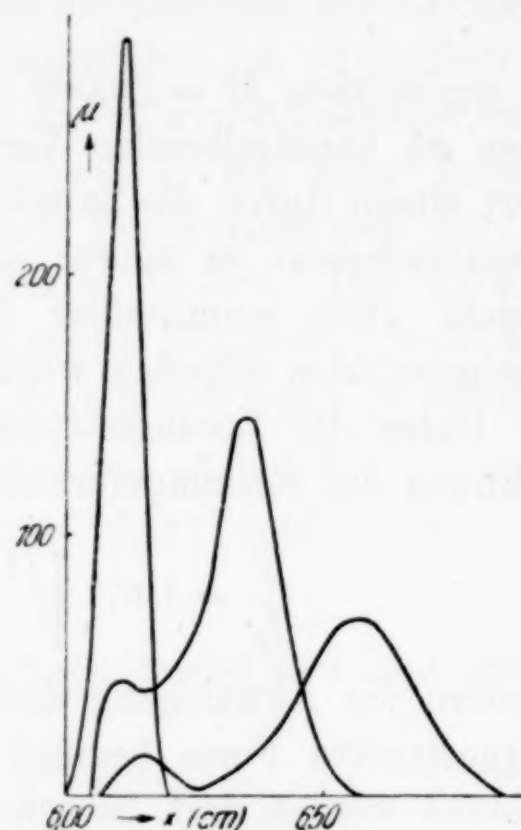


Abb. 8. Sedimentationsdiagramm von Polymetaphosphat in Natriumrhodanidlösung. Zeit zwischen den Exponierungen (Kurven) 15 Minuten

ihm vorläufig absehen wollen, obwohl die Erscheinung mittels unserer Darstellungsmethode reproduzierbar zu sein scheint.

Auch diese Messungen wurden im 300,000-fachen Schwerfeld ausgeführt. Die Variation der Konzentration an Phosphat ist aus Tabelle 4 zu ersehen. Die Extrapolation auf die Konzentration Null ist sehr unsicher, ein Wert zwischen 9 und 10 jedoch wahrscheinlich. Wir setzen schätzungsweise  $s = 9,5 \cdot 10^{-13}$  c g s.

Tabelle 4

NaCNS-Konzentration: 0,25 m

	Erste Synthese			Zweite Synthese
Polymetaphosphat-Konzentration (‰)	0,87	0,50	0,25	0,63
Sedimentationskonstante $s \cdot 10^{13}$ (c g s)	8,32	8,65	9,15	8,63

Die Diffusionskurven zeigen in NaCNS-Lösung nicht mehr die Anomalie der Form wie in Abb. 4. Die Kurven (vgl. Abb. 9) zeigen dagegen größere Uneinheitlichkeit der Substanz an. Die Analyse der Kurven geschah nach einer Methode, die in <sup>1)</sup> angegeben wurde. Zur Erleichterung der Berechnung wurde die dort tabellierte Funktion

$$\frac{\xi}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

graphisch aufgetragen. Die Methode gibt den Diffusionskoeffizienten in allen Teilen der Kurve. Es lohnt sich kaum, auf die Berechnung näher einzugehen, da die Kurven für eingehende Betrachtungen nicht ideal genug sind; die Kurven zu verschiedenen Zeiten ein und desselben Experimentes sind in Normalkoordinaten nicht identisch. Vielmehr sinkt die Übernormalität mit der Zeit. Da sich aus dem Sedimentationsdiagramm das Vorhandensein einer niedrigeren Begleitkomponente ergab, wurde der Koeffizient der Hauptkomponente aus zentralen Teilen der Kurve (nahe der Symmetrieachse) berechnet, wo die Diffusion einer langsameren Komponente, besonders nach langer Diffusionszeit, verhältnismäßig rein hervortritt. In dieser Weise konnte der Wert  $D = 2,6 \cdot 10^{-7}$  cgs als Mittelwert für die rasch sedimentierende Hauptkomponente ziemlich gut sichergestellt werden.

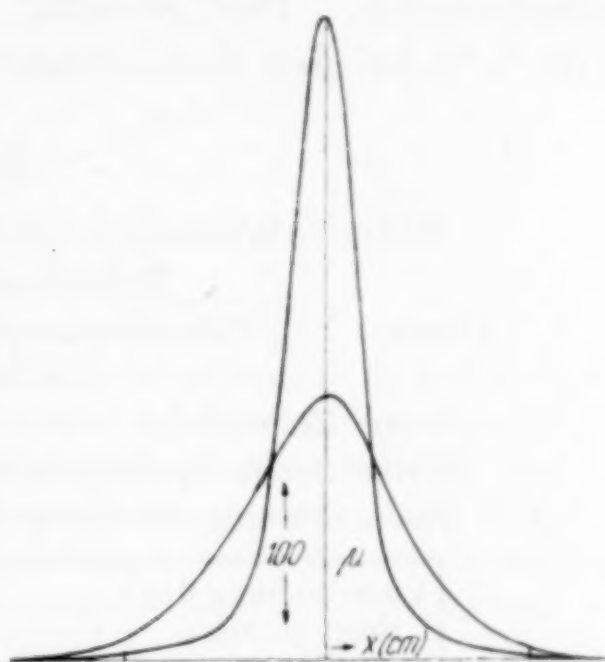


Abb. 9. Fast normale Diffusionskurven von Polymetaphosphat in Natriumrhodanidlösung. Exponieren nach 24.000 bzw. 160.000 Sekunden

Die Berechnung des Molekulargewichtes der Hauptkomponente ergibt schließlich (Gleichung S. 113)  $M = 140,000$ . Da die Substanz in NaCNS-Lösung relativ beständig ist, konnte  $M$  auch nach der Methode des Sedimentationsgleichgewichtes ermittelt werden, vgl. weiter unten<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> O. LAMM, in BAMANN u. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung. Leipzig 1940.

<sup>2)</sup> Die Stabilität wurde einerseits aus der Unveränderlichkeit der Zähigkeit erwiesen, andererseits aus der Sedimentationsgeschwindigkeitsmessung an einer 11 Tage gealterten Lösung, die bei 0,5 % Phosphat  $s = 9,2 \cdot 10^{-13}$  cgs ergab.

Mittels der Gleichung S. 113 berechnet sich  $f/f_0 = 2,9$  entsprechend einem vermeintlichen Achsenverhältnis von rund 1:50. Die Größenordnung dieser Zahl erinnert an Methylzellulose und Polystyrol, vgl. SIGNER<sup>1)</sup>.

Sedimentationsgleichgewicht. Da das Polyphosphat in 0,25 m-NaCNS-Lösung sich osmotisch normal zu verhalten schien und darin stabil ist, wurde dieses Medium zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Gleichgewichtsmethode benutzt. Durch eine niedrige Geschwindigkeit der Zentrifuge von rund 5000 Umdreh./Min. wurde der Einfluß des obengenannten Trabanten auf die Messung ausgeschaltet. Die Messung wurde mittels der Spaltmethode [vgl. <sup>1)</sup>, <sup>2)</sup>] bei den Konzentrationen 1 % und 0,5 % ausgeführt; das

Tabelle 5

## Sedimentationsgleichgewicht von Polymetaphosphat

Meßmethode: Spaltmethode

Lösung: 1 % Polymetaphosphat, 0,25 m-NaCNS.  $(1 - V\rho) = 0,62$ 

Meßbedingungen:

12 mm Zellendicke.  $\omega^2 = 3,00 \cdot 10^5$  (rez. Sek.)<sup>2)</sup>.  $T = 285^{\circ},7$ 

Weißes Licht. Spaltlagendifferenz auf der Mattscheibe 0,40 mm

Okularablesung der Spaltzelle 4,60, entsprechend  $x = 4,50$  cm

Verschiebung des Beleuchtungs- spaltes (mm)	Okularablesungen nach		
	9 Tagen	11 Tagen	15 Tagen
0,67	9,88	9,78	9,81
1,17	10,20	10,08	10,05
1,67	10,62	10,55	10,52
2,67	11,12	11,00	11,05
4,17	11,64	11,48	11,55
6,17	12,07	12,09	12,10
8,67	12,53	12,47	12,40

Ergebnis geht aus Tabelle 5 und Abb. 10 hervor. In dieser letzteren ist  $\log \left( \frac{1}{x} \frac{dn}{dx} \right)$  gegen  $x^2$  aufgetragen, was im Falle idealen Gleichgewichts eine Gerade geben soll, gemäß der Gleichgewichtsbedingung

$$M = \frac{2RT}{(1 - V\rho)\omega^2} \cdot \frac{d \left( \ln \frac{1}{x} \frac{dn}{dx} \right)}{d(x^2)}.$$

<sup>1)</sup> T. SVEDBERG u. K. O. PEDERSEN, Die Ultrazentrifuge. Leipzig 1940.

<sup>2)</sup> O. LAMM, in BAMANN u. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung. Leipzig 1940. — Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis [4] 10, No. 6, Diss. Uppsala 1937. — Koll.-Z. 69 (1934), 44.

Es haben hier  $R$  und  $T$  ihre gewöhnlichen Bedeutungen.  $\omega$  ist die Winkelgeschwindigkeit in rez. Sek.,  $x$  der Abstand von der Rotationsachse bis zur Stelle, wo der Brechungsindexgradient  $dn/dx$  beträgt. Der Brechungsindex ist dabei als lineare Funktion der Konzentration der gelösten Substanz vorausgesetzt. — Wie aus der Abb. 10 zu ersehen ist, sind die aufgetragenen Funktionen linear, entsprechend einem monodispersen Körper. Da aus der Verbreiterung der Kurven der Abb. 8 eine gewisse Uneinheitlichkeit hervorgeht, muß wohl bis auf weiteres angenommen werden, daß die Uneinheitlichkeit vorwiegend eine der Partikelform ist. Aus der Neigung der Geraden

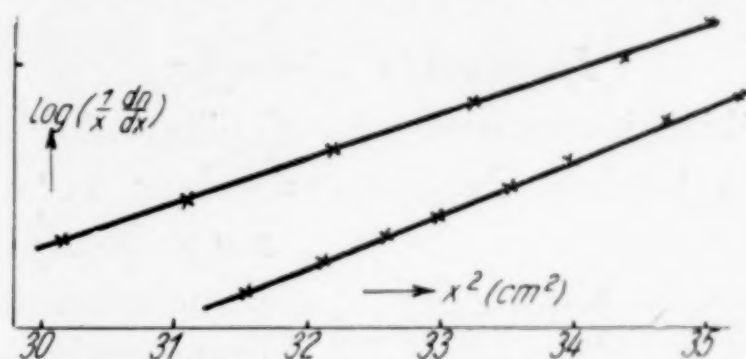


Abb. 10. Sedimentationsgleichgewicht von Polymetaphosphat in Natriumrhodanidlösung. Abszisse: Quadrat des Abstandes vom Rotationszentrum. Ordinate: Logarithmus des Verhältnisses Konzentrationsgradient in der Zelle zu dem entsprechenden Abstand vom Rotationszentrum. Die Konzentrationsgradienten wurden in Spaltverschiebungen gemessen. Die Geradenlinigkeit ist das Kriterium auf Monodispersität für sich osmotisch normal verhaltende Stoffe.

Obere Kurve: 1 % iges, untere Kurve 0,5 % iges Polymetaphosphat

wurde  $M = 100.000$  (1 %) und  $130.000$  (0,5 %) berechnet. Die Ursache zu dieser außerhalb der Meßfehler liegenden Diskrepanz konnte bei diesen orientierenden Messungen nicht ermittelt werden. Es ist aber zu bemerken, daß der Sedimentations-/Diffusionswert  $140.000$  (S. 115) durch Extrapolation auf die Konzentration Null erhalten wurde.

#### Dispersitätsmessung in natriumhydroxydhaltiger Lösung

Wie NaCNS und HCl bewirkt auch NaOH eine spontane Zähigkeitsdepression der elektroviskosen Polymetaphosphatlösung. Die Zeitabhängigkeit des restlichen Zähigkeitsinkrements nimmt eine Zwischenstellung ein, indem der Abbau langsamer erfolgt als in HCl der gleichen Konzentration. Tabelle 6 entspricht einer 0,5 % igen Phosphatlösung in 0,05 n-NaOH.

Die Sedimentation war in frisch bereiteter Lösung (0,05 n-NaOH) mit der in NaCNS innerhalb der Versuchsfehler identisch,  $s = 9,2 \cdot 10^{-13}$  cgs; eine langsamere Komponente von kleinerer Konzentration

Tabelle 6

Alter der Lösung (Tage)	Relative Zähigkeit 20° C
0	1,68
1	1,60
2	1,57
4	1,47
5	1,44

ist vorhanden. Die 5 Tage gealterte Lösung gab den niedrigeren Wert  $s = 3,9 \cdot 10^{-13}$  c g s für 0,5 % Polymetaphosphat.

### Abgebaute Lösungen

Da die Zähigkeitsmessungen im Kapillarviskosimeter erfolgten, können sie in Anbetracht der langgestreckten Form des hochpoly-

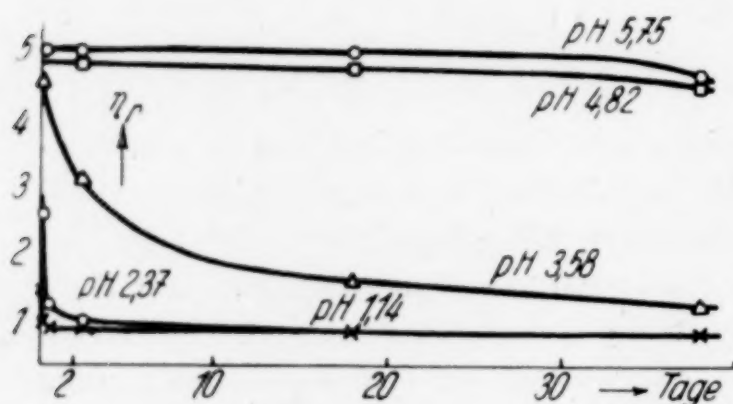


Abb. 11. Zeitabhängigkeit der relativen Zähigkeit von Polymetaphosphat in salzsaurer Lösungen verschiedener  $p_H$ -Werte

meren Metaphosphatmoleküls keine quantitative Gültigkeit beanspruchen. Die Messungen sind aber von Bedeutung einerseits für die Beurteilung, ob Elektroviskosität vorliegt (vgl. Abb. 7), andererseits um den Abbau in alkalischer (Tabelle 6) oder saurer Lösung zu verfolgen.

In Abb. 11 ist die relative Zähigkeit bei 20° einer 1%igen

Polymetaphosphatlösung als Zeitfunktion bei verschiedenem  $p_H$  aufgetragen. Bei  $p_H$  4,82 ist die Elektroviskosität noch größtenteils vorhanden, und die Substanz ist stabil. Bei  $p_H$  2,37 ist schon der größte Teil der Elektroviskosität spontan aufgehoben. Bei  $p_H$  3,58 ist ihre spontane Eliminierung gering, aber die Abbaugeschwindigkeit beträchtlich, was aus dem allmählichen Sinken der Zähigkeit zu sehen ist.

Um den Abbau in stark saurer Lösung, wo die Zähigkeit normalen Charakter hat, viskosimetrisch verfolgen zu können, müßte man das Diagramm mit anderer Skala der Ordinatenachse zeichnen.

Eine 20 Tage gealterte Lösung (1 % Phosphat,  $p_H$  3,58,  $\eta_r = 1,69$ ) zeigte in der Ultrazentrifuge noch gute Sedimentation; die Elektroanomalien waren unbedeutend. Die Berechnung gab  $s = 1,84 \cdot 10^{-13}$  c g s. Der Diffusionskoeffizient wurde aus den Sedimentations-

diagrammen durch Extrapolierung auf die Zeit Null geschätzt, vgl. LAMM<sup>1)</sup>, was  $D = 6,1 \cdot 10^{-7}$  cgs ergab. Hieraus berechnet sich  $M = 12.000$ .

Eine nur 6 Tage bei  $p_H$  1,14 gealterte 1 % ige Lösung ( $\eta_r = 1,01$ ) war schon so weit abgebaut, daß die Sedimentationsgeschwindigkeit schwerlich berechnet werden kann, vgl. das Sedimentationsdiagramm, Abb. 12.

### Technisches sog. Hexametaphosphat

Die Messungen wurden auch an einem sehr guten Präparat von technischem „Natriumhexametaphosphat“ zum Vergleich ausgeführt. Der Gehalt an  $P_2O_5$  entsprach sehr nahe dem berechneten Wert 69,62 %. Die Diffusionsmessung geht aus Tabelle 7 hervor. Die auf Uneinheitlichkeit deutende große Übernormalität der Diffusionskurven zeigt die letzte Spalte. Einheitliche Diffusion gibt 1,995. Dementsprechend ist der Diffusionskoeffizient ziemlich stark von der Berechnungsmethode abhängig, vgl. die zweite und dritte Spalte. Der Wert des Koeffizienten ist größenordnungsmäßig mit der An-

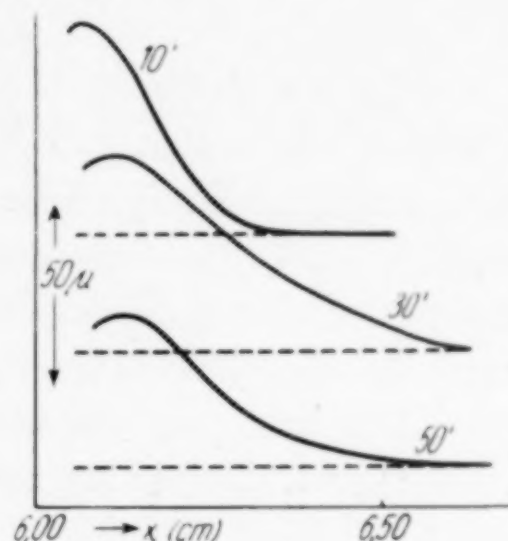


Abb. 12.

Sedimentationsdiagramm von in salzsaurer Lösung abgebautem Polymetaphosphat. Zeit zwischen den Exponierungen 20 Minuten. Die sedimentierende Grenzfläche löst sich kaum vom Meniskus (Endpunkt der Kurven links) ab

Tabelle 7

Diffusionszeit (Sek.)	$D \cdot 10^7$ aus d. Inflexionsbreite (cgs)	$D \cdot 10^7$ aus Normalanalyse (cgs)	Maximalhöhe der Kurve in Normalkoordinaten
3600	52,9	79,9	2,33
6120	53,0	75,1	2,27
8520	54,4	74,0	2,19
12900	52,0	70,8	2,15

nahme eines Hexametaphosphates vereinbar. Die Ursache der Übernormalität ist ein hochmolekularer Bestandteil. Bei Ultrazentrifugierung zeigte sich nämlich, daß das Präparat eine gut ausgebildete sedimentierende Grenzfläche gab. Die ausgemessene Sedimentationskonstante, in 1 % iger Lösung und 0,1 n-HCl ermittelt, war

<sup>1)</sup> O. LAMM, Kolloid-Z. 69 (1934), 44.

$s = 1,50 \cdot 10^{-13}$  gegen  $2,7 \cdot 10^{-13}$  cgs im Falle des TAMMANN'schen Salzes. Durch den Vergleich der Flächen der Sedimentationskurven mit denen der Diffusionskurven wurde berechnet, daß der hochmolekulare Bestandteil 26 % des gesamten Materials ausmachte.

### Zusammenfassung

Ein von TAMMANN beschriebenes hochviskoses Polymetaphosphat wurde mittels Ultrazentrifugierung und Diffusion untersucht. Nachdem durch Elektrolytzusatz die hohe Zähigkeit entfernt worden war, verhielt sich die Substanz wie ein normal sedimentierender und diffundierender hochmolekularer Stoff. Die Polydispersität war zwar zum Teil beobachtbar, ist jedoch kleiner als von einem synthetischen Produkte erwartet werden konnte. Der Anfangswert des durchschnittlichen Molekulargewichtes war in salzsaurer Lösung 20.000, auf  $\text{HNa}_2(\text{PO}_3)_3$  gerechnet. In natriumrhodanidhaltiger Lösung wurde das mittlere Molekulargewicht des Hauptbestandteiles zu 100.000 bis 140.000 ermittelt; außerdem enthielt die Lösung in kleinem Prozentsatz eine Substanz niedriger Sedimentationsgeschwindigkeit. Ein ähnliches Verhalten wurde in natriumhydroxydhaltiger Lösung konstatiert.

Das Polymetaphosphat ist in Natriumrhodanidlösung von höchstens 0,3 m stabil. Von höherer Salzkonzentration wird es aus der Lösung gefällt. Die Substanz wird in Salzsäure abgebaut, ebenso, aber bedeutend langsamer, in Natriumhydroxydlösung.

Ein technisches „Natriumhexametaphosphat“ war zu etwa ein Viertel mit gut ausgebildeter Grenzfläche sedimentierbar, enthielt also eine bedeutende Quantität niedrigdispersen, hochpolymerisierten Salzes.

Die Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Upsala ausgeführt. Für die guten Arbeitsmöglichkeiten schulden wir Prof. Dr. THE SVEDBERG vielen Dank. Die Arbeit wurde in dankenswertester Weise von A.-B. KEMA, Stockholm, in finanzieller Hinsicht unterstützt.

*Upsala, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. August 1940.

## Über die Einlagerung von Ferrichlorid in das Gitter von Graphit

Von W. RÜDORFF und HERBERT SCHULZ

Mit 12 Abbildungen im Text

In einer Arbeit über die Vorgänge beim Aufblähen von Graphiten gibt H. THIELE<sup>1)</sup> die Beobachtung wieder, daß außer den bekannten, auf Graphit aufblähend wirkenden Stoffen, wie konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure, auch wasserfreies Eisenchlorid diese Eigenschaft zeigt. Nach im hiesigen Laboratorium von A. FRENZEL<sup>2)</sup> durchgeführten Vorversuchen nimmt Graphit beim Erhitzen mit Eisenchlorid dieses auf und zeigt dann ein von Graphit und  $\text{FeCl}_3$  verschiedenes Röntgenbild. Wir haben daraufhin die Einwirkung von  $\text{FeCl}_3$  auf Graphit zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht und dabei feststellen können, daß die aus Graphit und  $\text{FeCl}_3$  entstehenden Produkte strukturell zwar den bisher bekannten Verbindungen des Graphits, insbesondere den Säure-Graphit-Verbindungen<sup>3)</sup>, nahestehen, aber hinsichtlich der Bindungsverhältnisse einem beim Graphit bisher nicht beobachteten Typus angehören.

### I. Allgemeine Ergebnisse über die Einwirkung von wasserfreiem Eisenchlorid auf Graphit

Beim Erhitzen von Graphit mit der 2—3 fachen Menge wasserfreien Eisenchlorids im geschlossenen Rohr auf Temperaturen über  $200^\circ \text{C}$  beobachtet man eine starke Volumenzunahme des Graphits, wobei die Menge des freien  $\text{FeCl}_3$  deutlich abnimmt. Das nicht in

<sup>1)</sup> H. THIELE, Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932), 340.

<sup>2)</sup> A. FRENZEL, Dissertation T. H. Berlin (1933).

<sup>3)</sup> A. FRENZEL u. U. HOFMANN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40** (1934), 511; W. RÜDORFF u. U. HOFMANN, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938), 1. Vgl. auch die Übersicht bei U. HOFMANN, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, 1939, Springer Berlin.

Reaktion getretene  $\text{FeCl}_3$  läßt sich leicht absublimentieren, und es hinterbleibt dann ein vollkommen homogen aussehendes, grünlich bis mattschwarz gefärbtes, hygroskopisches Reaktionsprodukt, in dem auch röntgenographisch kein freies  $\text{FeCl}_3$  mehr nachzuweisen ist. Der Graphit zeigt nach dieser Behandlung eine Gewichtszunahme bis zu 200 %. Beim schnellen Erhitzen bläht er sich stark auf und gibt wieder wasserfreies  $\text{FeCl}_3$  ab.

Die Analysen ergaben, daß bei der Darstellung mit steigender Temperatur der  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt der Präparate sinkt. Zwischen 180

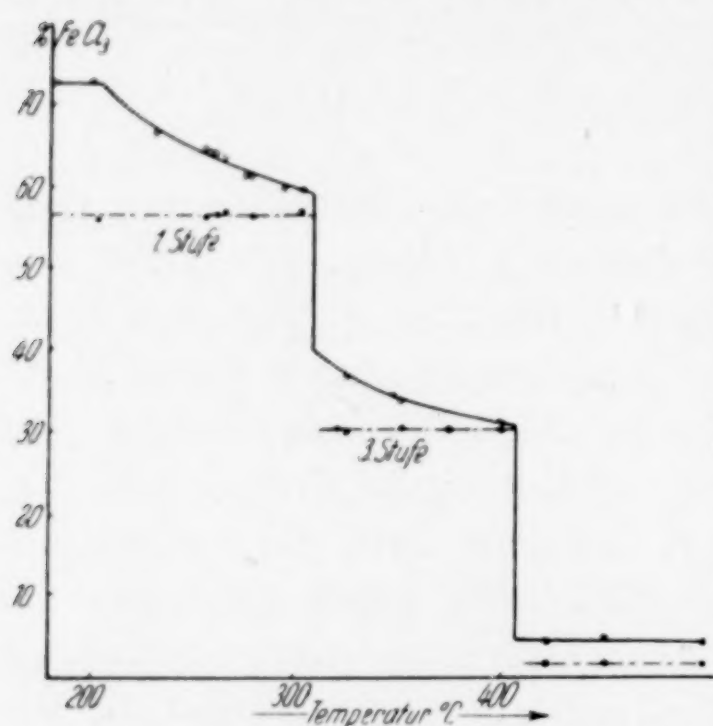


Abb. 1.  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt von Graphit in Abhängigkeit von der Temperatur

— — — — — Ausgewaschene Präparate

und 300 °C hergestellte Präparate enthalten 72—60 %  $\text{FeCl}_3$  = 1  $\text{FeCl}_3$  auf 5,2—9 C-Atome. Zwischen 325 ° und 400 °C enthält der Graphit nur noch 37 bis 31 %  $\text{FeCl}_3$  = 1  $\text{FeCl}_3$  auf 23—30 C-Atome, und zwischen 400 und 500 °C beträgt der  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt etwa 5 %.

Erhitzt man ein z. B. bei 250 °C hergestelltes Präparat in einem geschlossenen Rohr im elektrischen Ofen auf höhere Temperatur und läßt dabei das eine Rohrende aus dem Ofen ragen, so sublimiert  $\text{FeCl}_3$  in den kalten Teil des Rohres und

der  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt des Präparates sinkt kontinuierlich bis auf wieder etwa 60 % bei 305 °, ohne daß der Graphit dabei sein Aussehen ändert. Bei 309 ° erfolgt ein starkes Aufblähen der Kristalle unter lebhafter Abgabe von  $\text{FeCl}_3$ . Dieser Vorgang des Aufblähens, verbunden mit der Abgabe von  $\text{FeCl}_3$ , wiederholt sich noch einmal bei 409 °C. Es bleibt dann ein sehr lockerer, grauer, noch etwa 5 %  $\text{FeCl}_3$  enthaltender Graphit zurück, der erst oberhalb 500 °C von den letzten Resten Eisenchlorid befreit werden kann.

Die Abb. 1 veranschaulicht den Eisenchloridgehalt in Abhängigkeit von der Herstellungstemperatur der Präparate.

Durch Behandeln mit Wasser, verdünnten Säuren oder organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Benzol u. a. läßt sich bei allen Graphit- $\text{FeCl}_3$ -Präparaten ein Teil des Eisenchlorids herauslösen, und es hinterbleibt bei den bis 309 °C hergestellten Prä-

paraten, unabhängig vom Lösungsmittel und der Kristallgröße des Ausgangsgraphits, ein Produkt mit etwa 56–57%  $\text{FeCl}_3 = 1 \text{ FeCl}_3$  auf  $\sim 10$  C-Atome, bei den zwischen 310 und 410° C hergestellten Präparaten ein Produkt mit etwa 31%  $\text{FeCl}_3 = 1 \text{ FeCl}_3$  auf  $\sim 30$  C-Atome.

Das Auswaschen der Präparate dauerte je nach der kristallinen Beschaffenheit des Graphits verschieden lange. Bei feinkristallinem Graphit waren nach 6 Stunden mit KCNS im Filtrat nur noch Spuren  $\text{Fe}^{3+}$  nachzuweisen, bei 0,5–1 cm großen Graphitblättchen dagegen erst nach mehreren Tagen.

Bemerkenswert ist, daß das nach dem Auswaschen vom Graphit zurückgehaltene  $\text{FeCl}_3$  außerordentlich reaktionsträge ist. So werden z.B. die Präparate, die noch 56% wasserfreies  $\text{FeCl}_3$  enthalten, selbst beim Kochen von verdünnten Säuren oder Laugen kaum angegriffen. Nach 24-stündigem Kochen mit 10%-iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  betrug der  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt immer noch 53%. Dabei erfolgte auch keine Hydratisierung, denn beim trockenen Erhitzen über 500°C gibt der Graphit wieder das gesamte  $\text{FeCl}_3$  unzersetzt ab. Auch Reduktionsmittel wie

Hydrazin, Hydroxylamin, Schweflige Säure oder Jodwasserstoffsäure sind ohne merkliche Einwirkung. Ein Präparat mit 56,9%  $\text{FeCl}_3$  enthielt nach 10-tägigem Schütteln mit einer angesäuerten 2%-igen KJ-Lösung noch 55,1%  $\text{FeCl}_3$ . Unter flüssigem Ammoniak dagegen beobachtet man eine starke Volumenzunahme des Graphits. Über diese Reaktion wird noch unter VI. ausführlicher berichtet werden. Zersetzung der Präparate erfolgt nur mit solchen Reagenzien, die auch auf Graphit quellend und oxydierend wirken, wie z. B. konz.  $\text{HNO}_3$  oder heiße konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Das elektrische Leitvermögen der Graphit- $\text{FeCl}_3$ -Präparate ist bis zu einem Gehalt von etwa 57%  $\text{FeCl}_3$  praktisch ebenso groß wie das von reinem Graphit. Abb. 2 veranschaulicht die

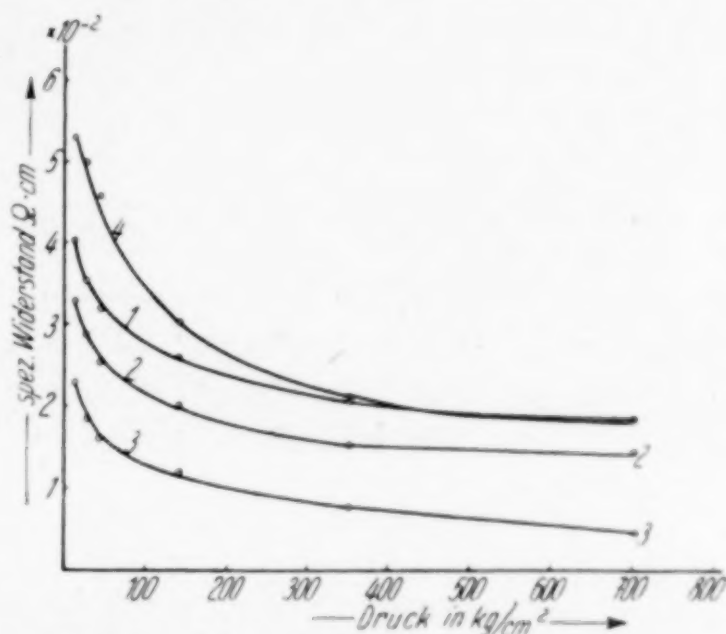


Abb. 2. Spezifischer Widerstand von Graphit und Graphit- $\text{FeCl}_3$ -Präparaten

1. Graphit S 40, 700/1000
2. Mit Benzol ausgewaschenes Präparat mit 56,5%  $\text{FeCl}_3$
3. Mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgewaschenes Präparat mit 56,5%  $\text{FeCl}_3$
4. Präparat mit 32,7%  $\text{FeCl}_3$

Messungen des spezifischen Widerstandes bei verschiedenen Drucken an je einem mit Benzol (Kurve 2) und Wasser (Kurve 3) ausgewaschenen Präparat mit 56,5%  $\text{FeCl}_3$  und an einem Präparat mit 32,7%  $\text{FeCl}_3$  (Kurve 4). Die Kurve 1 entspricht dem Widerstand des Ausgangsgraphits. Die

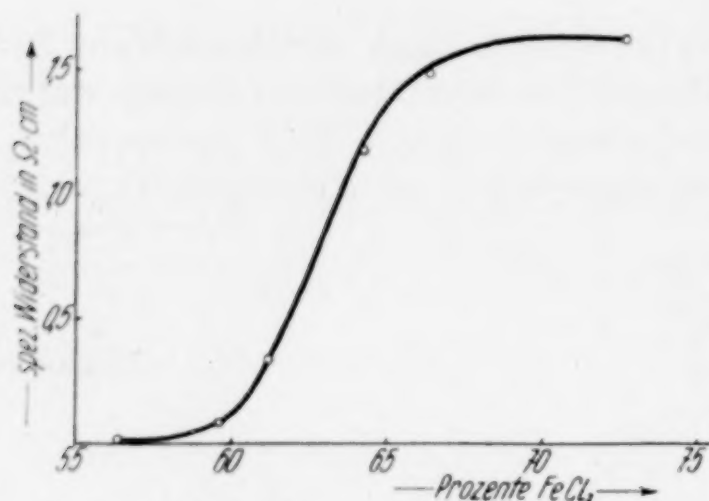


Abb. 3. Spezifischer Widerstand von Graphit- $\text{FeCl}_3$ -Präparaten in Abhängigkeit vom  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt für einen Druck von 150  $\text{kg/cm}^2$

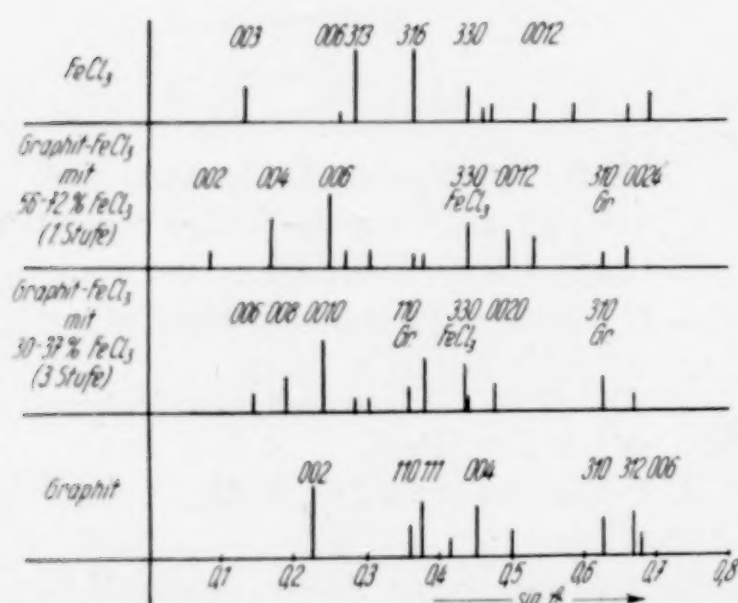


Abb. 4. Debyeogramm von Graphit, Graphit- $\text{FeCl}_3$  und  $\text{FeCl}_3$

etwas niederen Werte bei 3 dürften auf nicht vollständig entfernte wäßrige Lösung zurückzuführen sein.

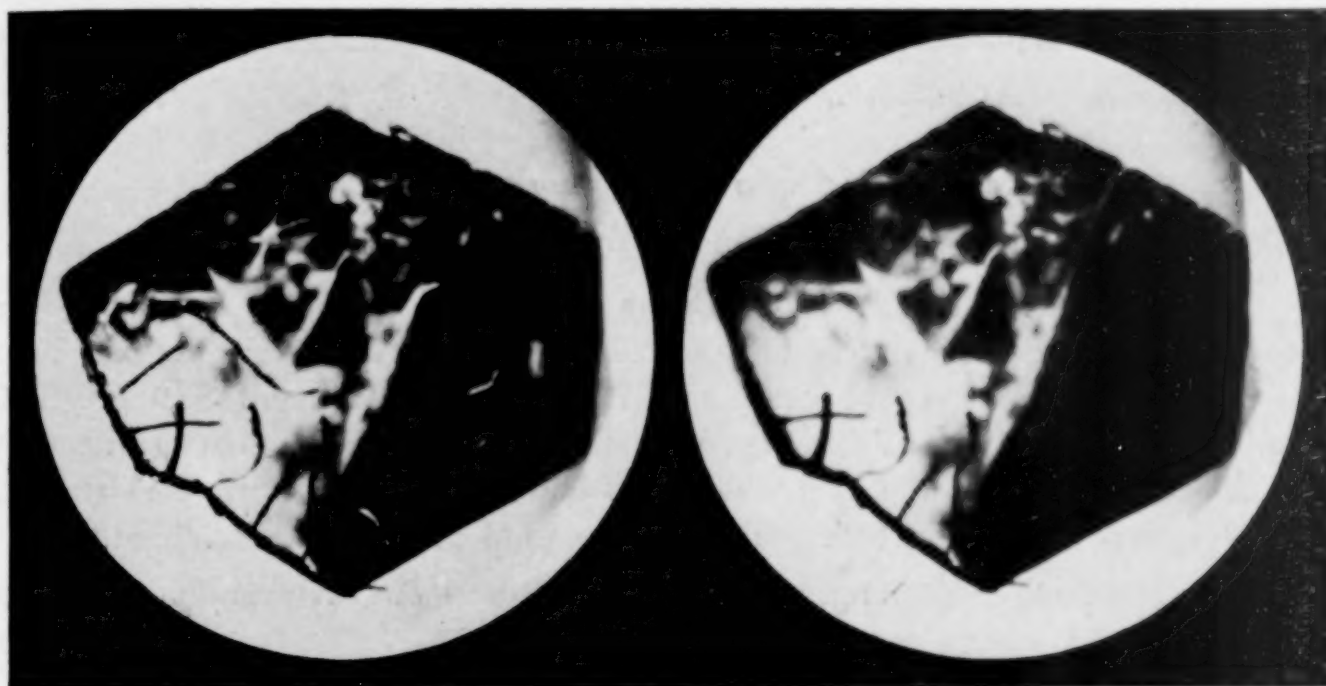
Erst oberhalb 60%  $\text{FeCl}_3$  steigt der Widerstand mit zunehmendem  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt bis zu 1,63  $\Omega \cdot \text{cm}$  an, wie es die Abb. 3 zeigt, in der die Werte für einen Druck von 150  $\text{kg/cm}^2$  aufgetragen sind. Der metallische Charakter des Graphits bleibt also erhalten und selbst bei den eisenchloridreichsten Produkten sind die Elektronen noch weitgehend freibeweglich.

Geht aus dem oben beschriebenen Verhalten der Präparate beim Erhitzen und beim Auswaschen sowie aus dem sprunghaften Abfall des  $\text{FeCl}_3$ -Gehaltes bei 309 und 409°C hervor, daß es sich zumindest um 2 Reihen von Reaktionsprodukten handelt, so wird diese Annahme durch

die röntgenographische Untersuchung bestätigt. Alle Präparate mit 56—70%  $\text{FeCl}_3$  zeigen bis auf geringe Intensitätsunterschiede die gleichen Linien. Von diesen Präparaten verschieden ist das Debyeogramm des 37—30%  $\text{FeCl}_3$  enthaltenden Graphits. Beide Diagramme unterscheiden sich aber deutlich von denen des reinen Graphits und des reinen wasserfreien  $\text{FeCl}_3$  (vgl. Abb. 4). Bemerkenswert ist, daß die Präparate nach dem Auswaschen keine Veränderungen im Röntgenbild zeigen.

Im folgenden werden die Präparate mit 56—72 %  $\text{FeCl}_3$  als 1. Stufe, die mit 30—37 %  $\text{FeCl}_3$  als 3. Stufe bezeichnet.

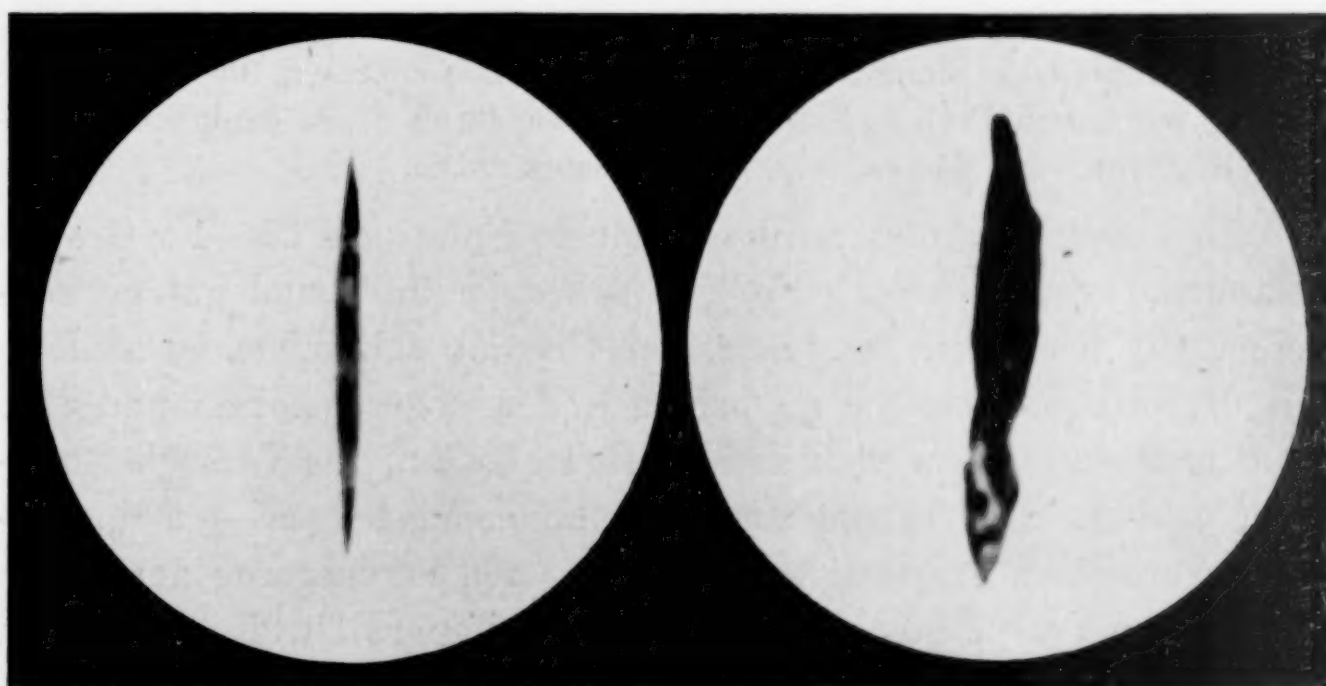
Allen Röntgenbildern ist gemeinsam, daß die  $(310) = (020)$ -Interferenz des Graphits ihre Lage nicht ändert. Bei der 3. Stufe



Graphit

a) von oben

Graphit- $\text{FeCl}_3$



Graphit

b) von der Seite

Graphit- $\text{FeCl}_3$

Abb. 5. Graphiteinkristalle vor und nach der Aufnahme von  $\text{FeCl}_3$

ist auch die  $(110) = (200)$ -Interferenz des Graphits in unveränderter Lage zu erkennen.

Da fernerhin an Graphit-Einkristallen beobachtet werden konnte, daß bei der Reaktion mit  $\text{FeCl}_3$  die Blättchen in der Aufsicht ihre Dimensionen nicht ändern, während senkrecht zu der Blättchenebene

— also in Richtung der *c*-Achse — eine starke Volumenzunahme stattfindet (vgl. Abb. 5), ist offenbar, daß die Sechseckstruktur der Kohlenstoffschichten bei der Reaktion des Graphits mit  $\text{FeCl}_3$  unverändert erhalten bleibt. Dagegen spricht die Volumenzunahme in Richtung der *c*-Achse für eine Einlagerung von  $\text{FeCl}_3$  zwischen die Kohlenstoffschichtebenen. Die röntgenographische Untersuchung bestätigt diese Annahme.

#### Herstellung und Analysen der Präparate

Als Ausgangsmaterial dienten folgende Graphitsorten:

1. Flockengraphit S 40/100 % C der Fa. Kropfmühl A. G., München. Der Graphit wurde zwischen 2 Sieben von 700 und 1000 Maschen pro  $\text{cm}^2$  ausgesiebt. Aschegehalt dieser Fraktion 0,7 %. Im folgenden mit S 40 700/1000 bezeichnet. Für einige Versuche wurden auch die Fraktionen gröber als 250 Maschen pro  $\text{cm}^2$  und feiner als 3100 bzw. 5000 Maschen pro  $\text{cm}^2$  benutzt. Im folgenden mit S 40 > 250, S 40 < 3100 und S 40 < 5000 bezeichnet.

2. Zermahlener Ceylongraphit. Benutzt wurde die Siebfraktion zwischen 700 und 1000 Maschen pro  $\text{cm}^2$ . Aschegehalt 0,35 %.

3. Hochofengraphitblättchen von 0,5–1 cm Größe. Die Blättchen wurden mit konz. HCl ausgekocht, im Platintiegel mit  $\text{H}_2\text{F}_2$  abgeraucht und im Anschluß mehrere Stunden im  $\text{Cl}_2$ -Strom auf 900° C erhitzt. Der Aschegehalt betrug dann 0,46 %.

4. Graphiteinkristalle von etwa 1–2 mm Durchmesser, für deren Überlassung wir Herrn Prof. A. SCHLEEDE auch an dieser Stelle danken. Die Einkristalle dienten zur Herstellung von Drehaufnahmen.

In einem Glasrohr, an dessen einem Ende sich 0,5–1 g Graphit befanden, wurden 2–3 g  $\text{FeCl}_3$  aus Blumendraht und gut getrocknetem  $\text{Cl}_2$  hergestellt und auf den Graphit sublimiert. Das Rohr mit dem Gemisch wurde an beiden Enden abgeschmolzen und etwa 48 Stunden in einem elektrischen Rohrofen auf die Versuchstemperatur erhitzt. Die Temperaturschwankungen betrugen  $\pm 2$  %. Sodann wurde das Präparat mit aus dem Ofen herausgezogenem Rohrende bei der Versuchstemperatur so lange weiter erhitzt, bis die Substanz vollkommen homogen aussah und keine merkliche Zunahme des Sublimats in dem herausragenden Teil des Rohres mehr zu beobachten war.

Analyse: Zur Analyse wurden die nichtausgewaschenen Präparate im Exsikkator über  $\text{P}_2\text{O}_5$ , die ausgewaschenen im Trockenschrank bei 120° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Eisengehalt wurde nach Oxydation des Graphits durch vorsichtiges Abrauchen der Präparate mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 12 stündiges Glühen des Rückstandes bei 900° C als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bestimmt. Bei

der Berechnung wurde der Aschegehalt des Graphits berücksichtigt. Etwaige Bedenken, daß bei diesem Analysenverfahren ein Teil des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch den Graphit reduziert werden kann und daher der Rückstand nicht aus reinem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  besteht, werden durch die folgenden Ergebnisse entkräftet.

1. In  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{NH}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  (MERCK p. A.) wurde das Eisen mit und ohne Zusatz von Graphit durch Abrauchen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Glühen bei  $900^\circ\text{C}$  als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bestimmt. Gefunden wurde bei Zusatz von Graphit  $\text{Fe} = 11,45\%$ , ohne Graphit  $11,62\%$ . Theoretisch:  $11,60\%$ . Die Titration nach ZIMMERMANN-REINHARDT ergab  $11,50\%$ .

2. Aus einem Präparat, das nach obigem Verfahren  $57,1, 57,5\%$   $\text{FeCl}_3$  enthielt, wurde das  $\text{FeCl}_3$  durch vorsichtiges Erhitzen im  $\text{Cl}_2$ -Strom absublimiert und in verdünnter  $\text{HCl}$  aufgefangen. Die Titration ergab  $57,4, 57,7\%$   $\text{FeCl}_3$ .

Da beim Absublimieren des  $\text{FeCl}_3$  stets ein starkes Aufblähen des Graphits erfolgt, wobei leicht feinste Graphitteilchen von dem  $\text{Cl}_2$ -Strom mitgerissen werden können, und außerdem die restlose Entfernung des in der Absorptionsflüssigkeit gelösten Chlors zeitraubend ist, wurde dieses Analysenverfahren wieder aufgegeben.

Die Halogenbestimmung der Präparate erfolgte nach CARIUS und die Kohlenstoffbestimmung durch Mikroverbrennung nach PREGL. Da bei 6 bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Präparaten das Verhältnis  $\text{Fe}:\text{Cl} = 1:3$  gefunden wurde und die Summe des Eisen-, Chlor- und Kohlenstoffgehaltes bei diesen Analysen  $99,9, 99,9, 99,8, 99,6, 99,7, 99,9\%$  ergab, zuzüglich eines Wassergehaltes von  $1\%$  bei den ausgewaschenen Präparaten, wurde bei den anderen Präparaten von der Kohlenstoff- und Chlorbestimmung abgesehen und der Eisengehalt stets auf  $\text{FeCl}_3$  umgerechnet.

Tabelle 1 enthält die analytischen Ergebnisse an einer Reihe von Präparaten. [Die mit \*) versehenen Werte wurden aus der Halogenbestimmung errechnet.] Die Zusammenstellung zeigt insbesondere die Unabhängigkeit des Eisenchloridgehaltes von der zur Herstellung benutzten Graphitsorte und Siebfraktion, vgl. z. B. Präp. 3, 4 und 5. In Spalte 7 und 12 finden sich die spezifischen Gewichte.

Zur Bestimmung der spezifischen Gewichte diente ein Pyknometer von etwa  $2 \text{ cm}^3$  Inhalt mit eingeschliffenem Thermometer und kalibriertem Steigrohr. Bei den ausgewaschenen Präparaten wurde als Pyknometerflüssigkeit zunächst Wasser verwendet. Da aber Wasser die einmal getrockneten Präparate nur schwer benetzte, wurde bei einigen Bestimmungen Paraffinöl ( $d = 0,884$ ) oder Xylol ( $d = 0,869$ ) benutzt. Die Werte stimmen bei allen drei Flüssigkeiten gut überein. Die spezifischen Gewichte der nichtausgewaschenen



Präparate wurden ausschließlich unter Paraffinöl bestimmt, das die Präparate gut benetzte und nicht veränderte. Zur Entfernung der an der Oberfläche der Kristalle haftenden Luftblasen wurde mehrere Stunden evakuiert, bis keine Gasbläschen mehr zu beobachten waren.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde in einer Hebelpresse bestimmt. Zur Aufnahme der Substanz diente ein durch ein Stahlrohr gesicherter Hartgummizylinder mit einer Bohrung von 3 mm Durchmesser. Die Höhe der Substanz betrug je nach dem Druck 4–9 mm. Der auf die Substanz ausgeübte Druck konnte durch Verschieben eines 5 kg-Gewichtes von 1 kg auf 70 kg gesteigert werden. Die Messung des Widerstandes erfolgte mit der WHEATSTONE'schen Brücke. Von jedem Präparat wurden 3 Meßreihen durchgeführt, die bis auf  $\pm 3\%$  übereinstimmten.

## II. Konstitution der Graphit- $\text{FeCl}_3$ -Präparate<sup>1)</sup>

### a) 1. Stufe. (56–70% $\text{FeCl}_3$ )

Aus den (00 $l$ )-Interferenzen der Präparate der 1. Stufe folgt für die Identitätsperiode in Richtung der  $c$ -Achse als kleinster Wert 9,37–9,45 Å, wobei der höhere Wert den eisenchloridreichsten Produkten zukommt. Die nächstliegende Annahme ist, daß der Abstand zweier benachbarter Kohlenstoffebenen durch die Einlagerung von  $\text{FeCl}_3$  von 3,35 Å auf 9,4 Å vergrößert worden ist. In Übereinstimmung damit konnte an Graphiteinkristallen mikroskopisch eine Volumenzunahme in der Richtung der  $c$ -Achse um das etwa 2,5fache festgestellt werden, vgl. Abb. 5.

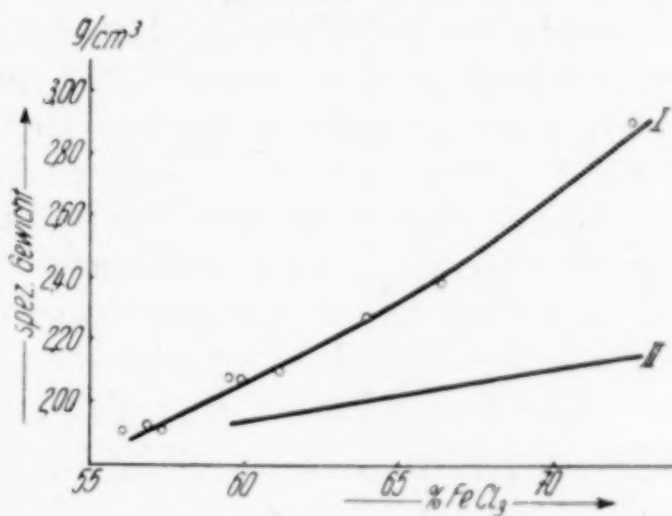


Abb. 6. Spezifische Gewichte von Graphit- $\text{FeCl}_3$ -Präparaten

Mit der röntgenographisch ermittelten Aufweitung von  $\frac{9,4}{3,35} = 2,8$  ergibt sich für die spezifischen Gewichte der nicht ausgewaschenen Präparate in Abhängigkeit von ihrem  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt die Kurve I der Abb. 6. Die experimentell gefundenen Werte reihen sich gut in diese Kurve ein. Kurve II ist für den Fall berechnet, daß der über 56% hinausgehende  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt der Präparate auf freies oder adsorbiertes, also nicht in das Graphitgitter eingelagertes Eisenchlorid zurückzuführen ist. Da die gefundenen Werte beträchtlich höher liegen, erscheint es als sicher, daß das leicht auswaschbare

<sup>1)</sup> Die ausführliche Strukturanalyse wird demnächst in der Z. Kryst. veröffentlicht.

$\text{FeCl}_3$ , zumindest zum allergrößten Teil, auch in das Graphitgitter eingelagert ist. Auch sollte im Fall einer Adsorption der  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt abhängig sein von der Kristallgröße des Graphits. Dies ist aber nie beobachtet worden (vgl. insbesondere Präparat 5 aus Hochofengraphitblättchen von 0,5—1 cm Größe und Präparat 3 und 4 aus feinkristallinem Flockengraphit in Tabelle 1). Selbst eine Aktivkohle, die bei 225° C mit  $\text{FeCl}_3$  zur Reaktion gebracht war, zeigte nur einen Gehalt von 71,9%  $\text{FeCl}_3$  gegenüber einem bei gleicher Temperatur aus Flockengraphit hergestellten Präparat mit 67,5%  $\text{FeCl}_3$ .

Das spezifische Gewicht der ausgewaschenen Präparate mit 56—57%  $\text{FeCl}_3$  errechnet sich zu 1,88—1,92, gefunden wurde 1,91—1,93.

Auch hier liegen, wie bei den  $\text{FeCl}_3$ -ärmeren, nichtausgewaschenen Präparaten die pyknometrisch gefundenen Dichten bis zu 3% über den errechneten Werten (Tabelle 1, Spalte 11 und 12), während im allgemeinen die röntgenographisch ermittelten Dichten größer sind. Da einerseits die Verkleinerung des Schichtebenenabstandes von 9,45 auf 9,37 Å bei den  $\text{FeCl}_3$ -ärmeren Präparaten weniger als 1% ausmacht und andererseits die Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Dichten außerhalb der Fehlergrenze der pyknometrischen Bestimmungsmethode liegen, ist anzunehmen, daß mit sinkendem  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt auch noch Moleküle der Pyknometerflüssigkeit zwischen die Schichtebenen eindringen können. Hierfür spricht auch die Beobachtung, daß der Wassergehalt der ausgewaschenen Präparate selbst nach tagelangem Trocknen bei 120° C immer noch etwa 1% beträgt.

Für den Einbau des  $\text{FeCl}_3$  zwischen den C-Schichtebenen läßt sich ein Anhalt aus der Kristallstruktur des Eisenchlorids gewinnen. Ferrichlorid kristallisiert nach WOOSTER<sup>1)</sup> in einem Schichtengitter. Die Eisenionen bilden ein regelmäßiges Sechsecknetz, das nach oben und unten von einem Dreiecknetz der Chlorionen gefolgt ist. Die Abmessungen des orthohexagonalen Elementarkörpers konnten von uns zu  $a = 10,5_0$  Å,  $b = 6,0_6$  Å,  $c = 17,4_0$  Å bestimmt werden<sup>2)</sup>. Die Elementarzelle umfaßt in Richtung der  $c$ -Achse 3 Eisenchloridschichten, so daß der Platzbedarf einer Schichtebene in dieser Richtung 5,8 Å beträgt. Befriedigende Intensitäten ließen sich für

<sup>1)</sup> N. WOOSTER, Z. Kryst. 83 (1932), 35.

<sup>2)</sup> Die Werte von WOOSTER, umgerechnet auf die orthohexagonale Elementarzelle sind etwas kleiner, nämlich  $a = 10,2_8$  Å,  $b = 5,9_2$  Å und  $c = 17,2_6$  Å. Das hiermit berechnete spezifische Gewicht von 3,04 liegt merklich höher als die von HÜLSMANN und BILTZ sowie BILTZ und BIRK experimentell ermittelten Werte von 2,904 bzw. 2,898. (W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, S. 37.) Aus dem von uns bestimmten Elementarkörper folgt ein spezifisches Gewicht von 2,90.

die Annahme berechnen, daß zwischen je 2 Kohlenstoffschichten eine Eisenchloridschicht eingelagert ist, wobei die Eisenionenschicht in der Mitte der Schichtenlücke liegt. Tabelle 2 enthält die berechneten Intensitäten der (00*l*)-Interferenzen für Präparate mit einem FeCl<sub>3</sub>:C-Verhältnis von 1:10 und 1:6. Die Indizierung der Interferenzen bezieht sich auf eine Identitätsperiode von  $2 \times 9,37 \text{ \AA}$ .

Tabelle 2

Intensitäten der (00*l*)-Interferenzen der 1. Stufe Graphit-FeCl<sub>3</sub>  
FeCl<sub>3</sub>:C = 1:6; Cl-Parameter 0,1775; FeCl<sub>3</sub>:C = 1:10; Cl-Parameter 0,1737

(00 <i>l</i> )	sin $\vartheta$	Int. gef.	Int. ber. $10^{-3}$	(00 <i>l</i> )	sin $\vartheta$	Int. gef.	Int. ber. $10^{-3}$
002	0,103	s · s	9,8	002	0,103	s · s · s	1,56
004	0,206	m-st	20,3	004	0,206	sst	51
006	0,309	s · st	11,2	006	0,309	sst	24,5
008	0,412	—	0,2	008	0,412	—	2,53
0010	0,515	—	0,02	0010	0,515	—	0,12
0012	0,619	st-m	9,4	0012	0,619	st	12,8
0014	0,722	s · s	4,8	0014	0,722	s · s	0,42
0016	0,825	s	7,8	0016	0,825	m-s	1,78
0018	0,928	—	0,07	0018	0,928	—	4,30

Abb. 7 zeigt eine schematische Darstellung der Schichtenfolge. Die Einlagerung von Eisenchlorid in jede Schichtenlücke des Graphits führte zu der Bezeichnung 1. Stufe für diese Präparate.

Bei der Berechnung der Strukturfaktoren wurden für Cl<sup>-</sup> die  $F_0$ -Werte von JAMES und BRINDLEY<sup>1)</sup> und für C die von LONSDALE<sup>2)</sup> aus den (00*l*)-Interferenzen des Graphits berechneten  $F_0$ -Werte benutzt. Da die Werte für Fe<sup>3+</sup> bisher nicht berechnet sind, wohl aber die für Co<sup>3+</sup><sup>3)</sup>, wurden entsprechend dem Verhältnis  $F_0(\text{Co}):F_0(\text{Co}^{3+})$  die  $F_0$ -Werte von Fe auf Fe<sup>3+</sup> umgerechnet. Bei der Intensitätsberechnung wurden ferner der Polarisations- und Lorenzfaktor für Debyeaufnahmen

und die Absorption berücksichtigt. Die Berechnung der Absorption erfolgte mit Hilfe der Internationalen Tabellen. Für  $\mu \times r$  errechnete sich 4,33 (1 FeCl<sub>3</sub>:10 C) und 7,05 (1 FeCl<sub>3</sub>:6 C). Die Extinktion wurde nicht berück-

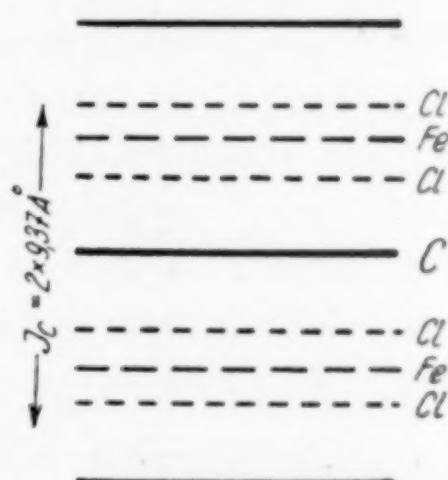


Abb. 7. Schematische Darstellung der Schichtenfolge der 1. Stufe Graphit-FeCl<sub>3</sub>. Schnitt senkrecht zu den Schichtebenen

<sup>1)</sup> Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. 2. Bd. Berlin 1935.

<sup>2)</sup> F. HALLA u. H. MARK, Röntgenographische Untersuchungen von Kristallen, Leipzig 1937, S. 220. — K. LONSDALE, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A. 123 (1929), 494.

<sup>3)</sup> G. DASCOLA, Z. Kryst. 100 (1939), 538.

sichtigt, obwohl sie bei den (001)-Interferenzen mit sehr großem  $d$  hier zweifellos eine Rolle spielt, da die Ausdehnung der Kristalle in Richtung der Schichtebenen verhältnismäßig groß ist. Infolgedessen bekommen die innersten Interferenzen zu hohe Intensitätswerte.

Die Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten ist einigermaßen befriedigend. Die Berechnungen machen wahrscheinlich, daß für die vernunftgemäße Annahme der Fe-Ionen in der Mitte der Schichtenlücke der Abstand Fe-Cl bei allen Fe:C-Verhältnissen etwas größer ist als in reinem  $\text{FeCl}_3$ , da andernfalls nach der Berechnung (004) sehr viel intensiver wird als (006) und auch (0016) stärker auftreten sollte. Für den senkrechten Abstand Fe-Cl ergeben sich als beste Werte 1,36 Å bei 1  $\text{FeCl}_3$ :6 C und 1,43 Å bei 1  $\text{FeCl}_3$ :10 C gegenüber 1,33 Å im reinen  $\text{FeCl}_3$ . Danach nimmt also der Abstand der Eisen- und Chlorionenschichten mit sinkendem  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt etwas zu. Nicht sehr befriedigend ist der Wert für (002). Mit steigendem  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt sollte (002) intensiver werden. Die Filme lassen aber wegen der starken Schwärzung in der Nähe des Durchstoßpunktes keine merkliche Intensitätszunahme erkennen. Allerdings ist es sehr die Frage, ob bei den eisenchloridreichen Präparaten überhaupt alle Fe- und Cl-Ionen mit ihrem vollen Streuvermögen in den Strukturfaktor einzusetzen sind. Die leichte und schnelle Reaktionsfähigkeit eines Teiles des eingelagerten  $\text{FeCl}_3$  deutet auf eine große Beweglichkeit der Ionen innerhalb der Schichtebenen hin, so daß es möglich erscheint, daß dieser Teil der Fe- und Cl-Ionen starke Schwingungen im Gitter ausführt oder überhaupt an keine bestimmten Plätze gebunden ist.

Die Annahme, daß nur jede zweite oder dritte Schichtenlücke des Graphits aufgeweitet ist, wobei dann aber 2 bzw. 3  $\text{FeCl}_3$ -Schichten eingelagert werden, während die übrigen Kohlenstoffschichten mit demselben Abstand wie im Graphit aufeinander folgen, kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da diese Struktur das Auftreten von intensiven Überstrukturinterferenzen fordert, die nicht beobachtet wurden.

Drehaufnahmen von Einkristallen um die  $a$ - und  $b$ -Achsen des Graphits zeigen, daß in diesen Richtungen die Eisenchlorid- und Kohlenstoffschichten keine gemeinsame Identitätsperiode besitzen, sondern daß das Eisenchlorid- und Kohlenstoffgitter jedes für sich allein reflektieren. Wohl aber sind die Achsen der beiden Gitter zueinander orientiert, und zwar verläuft die  $a$ -Achse des C-Gitters parallel zur  $b$ -Achse des  $\text{FeCl}_3$ -Gitters und umgekehrt. Die Ab-

messungen der  $a$ - und  $b$ -Achsen des  $\text{FeCl}_3$ -Gitters sind gegenüber dem reinen  $\text{FeCl}_3$  unverändert, so daß also in diesen Richtungen bei der Einlagerung keine Dehnung oder Stauchung des  $\text{FeCl}_3$ -Gitters stattgefunden hat.

Da keine beiden Gittern gemeinsamen ( $hkl$ )-Interferenzen auftreten, läßt sich die Orientierung der beiden Gitter zueinander nicht ermitteln, jedoch gestatten die dem  $\text{FeCl}_3$ -Gitter zuzuordnenden ( $hkl$ )-Interferenzen die Anordnung der  $\text{FeCl}_3$ -Schichtebenen in  $a$ - und  $b$ -Richtung zu bestimmen.

Auf den Drehaufnahmen um die  $a$ - und  $b$ -Achse tritt eine nur dem Eisenchlorid zuzuordnende Interferenz auf, die als (111) bzw. (201) mit  $J_c = 3 \times 9,37 \text{ \AA}$  indiziert werden muß. Somit umfaßt die Identitätsperiode des eingelagerten  $\text{FeCl}_3$  in Richtung der  $c$ -Achse 3  $\text{FeCl}_3$ -Schichten, die wie in reinem  $\text{FeCl}_3$  jeweils um  $a/3$  in Richtung der  $a$ -Achse gegeneinander verschoben sind.

Da nur zwei sehr schwache, dem C-Gitter zuzuordnende ( $hkl$ )-Interferenzen auftreten, lassen sich über die Anordnung der C-Schichten keine sicheren Aussagen machen. Bei der Interferenz mit  $\sin \vartheta = 0,460$  ist nicht eindeutig zu entscheiden, ob sie mit  $J_c = 2 \times 9,37 \text{ \AA}$  als (111) oder mit  $J_c = 3 \times 9,37 \text{ \AA}$  als (112) indiziert werden muß. Da aber mit Sicherheit in der 3. Stufe die jeweils zweiten Schichten identische Lagen wie im Graphit besitzen, ist die Annahme berechtigt, daß auch in der 1. Stufe die Lage der Kohlenstoffschichten in  $a$ - und  $b$ -Richtung unverändert geblieben ist und die Identitätsperiode nur 2 C-Schichtebenen umfaßt.

Die Identitätsperiode des ganzen Kristalls beträgt dann  $J_c = 56,2 \text{ \AA}$ .

Die Lage der Schichtebenen in  $a$ - und  $b$ -Richtung ist also mit großer Wahrscheinlichkeit sowohl für das C-Gitter als auch für das  $\text{FeCl}_3$ -Gitter in der 1. Stufe Graphit-Eisenchlorid die gleiche wie im Graphit und Eisenchlorid, nur ist der Abstand der Schichtebenen durch das Ineinanderschieben der beiden Gitter vergrößert worden.

Die für die beiden Gitter getrennt durchgeführte Indizierung einer Debyeaufnahme eines ausgewaschenen Präparates der 1. Stufe zeigt Tabelle 3.

Es erhebt sich nun die Frage, inwieweit die gefundenen Grenzen des  $\text{FeCl}_3$ -Gehaltes von 1  $\text{FeCl}_3$ :5,2 C-Atomen bis 1  $\text{FeCl}_3$ :10 bis 11 C-Atomen mit diesem Strukturvorschlag in Einklang gebracht werden können.

Tabelle 3

Interferenzen der Debyeaufnahmen eines mit Wasser ausgewaschenen Präparates der 1. Stufe Graphit- $\text{FeCl}_3$  (Fe-Strahlung)

$J_c = 2 \times 9,37 \text{ \AA}$  für das C-Gitter,

$J_c = 3 \times 9,37 \text{ \AA}$  für das  $\text{FeCl}_3$ -Gitter

[( $hkl$ )-Interferenzen des C- und  $\text{FeCl}_3$ -Gitters in orthohexagonaler Indizierung]

sin $\vartheta$		Indizierung bezogen auf das		Intensitäten
gef.	ber.	C-Gitter	$\text{FeCl}_3$ -Gitter	beob.
0,107	0,103	002	003	s · s · s ·
0,192	0,187	004 $\beta$	006 $\beta$	s · s ·
0,210	0,206	004	006	s · st
0,284	0,281	006 $\beta$	009 $\beta$	m
0,314	0,310	006	009	s · st
0,338	0,335		313, 023	s
0,383	0,380		316, 026	s
—	0,454	110		—
0,460	0,457	111		s · s · s ·
0,503	0,501		330 $\beta$ , 600 $\beta$	s · s
0,513	0,511		333 $\beta$ , 603 $\beta$	s · s
0,521 (?)	0,522	115		s · s · s
0,553	0,553		330, 600	st
0,565	0,565		333, 603	m-st
0,622	0,619	0012	0018	st
0,665	0,668		626, 046	s · s
0,725	0,722	0014	0021	s · s
0,791	0,790	310		s · s
0,825	0,825	0016	0024	m-s ·

Aus den Abmessungen des Sechsecknetzes der Kohlenstoffatome und dem der Eisenionen folgt für das Verhältnis  $\text{FeCl}_3 : \text{C}$  als oberer Wert 1 : 6,02. Der etwas höhere Eisenchloridgehalt der bei 200° C hergestellten Präparate muß dann wohl doch auf Adsorption oder Kapillarkondensation zurückgeführt werden.

Da die ( $hkl$ )-Interferenzen mit sinkendem  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt bis herab zu den ausgewaschenen Präparaten ihre Lage nicht verändern und auch die Drehaufnahmen keine Veränderungen aufweisen, muß der Übergang der  $\text{FeCl}_3$ -reicheren Präparate in die  $\text{FeCl}_3$ -ärmeren ausgewaschenen so erfolgen, daß erstens die Orientierung der Achsen des  $\text{FeCl}_3$ - und C-Gitters zueinander erhalten bleibt, zweitens die Dimensionen des Elementarkörpers des Eisenchloridgitters sich nicht ändern und drittens die trigonale Symmetrie gewahrt bleibt. Damit ist ausgeschlossen, daß beim Erhitzen oder Auswaschen sich die Abstände der  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen kontinuierlich vergrößern. Eine derartige kontinuierliche Aufweitung würde auch unverständlich erscheinen lassen, warum die Aufweitung gerade bis zu dem Verhältnis 1  $\text{FeCl}_3$  : 10 bis 11 C-Atomen geht.

Den drei oben genannten Bedingungen genügt dagegen die Annahme, daß die jeweils zweiten Ferriionen weniger fest gebunden sind und als  $\text{FeCl}_3$  aus dem Gitterverband austreten können. Dadurch geht das Sechsecknetz der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in ein Dreiecknetz über unter Beibehaltung der Richtung und Größe der orthohexagonalen Achsen. Im Grenzfall kommen beim Austritt der Hälfte aller  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in der entstehenden Dreieckpackung auf ein Ferriion 12,04 C-Atome. Praktisch erreicht man beim Auswaschen nur das Verhältnis 1:~10,4, weil mit fortschreitendem Auswaschen der Austritt der  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen aus dem Gitterverband immer langsamer erfolgt. Nach 24stündigem Auskochen mit 10%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konnten jedoch Präparate mit einem  $\text{FeCl}_3$ :C-Verhältnis von 1:11,9 erhalten werden, was dem obigen theoretischen Wert schon sehr nahe kommt.

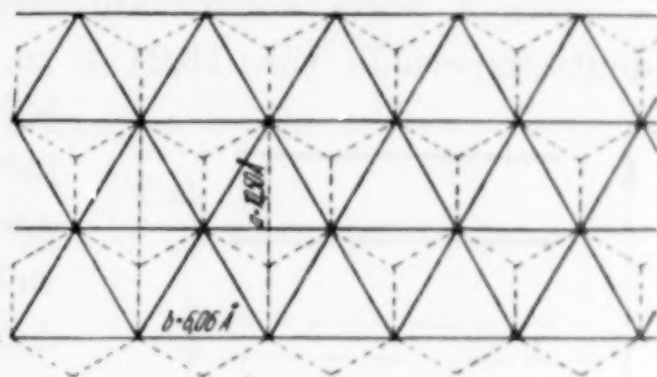


Abb. 8. Sechsecknetz und Dreiecknetz der Fe-Ionen

Abbildung 8 zeigt das Sechsecknetz und das entsprechende Dreiecknetz der Ferriionen.

Über die Anordnung der  $\text{Cl}^-$ -Ionen in den  $\text{FeCl}_3$ -ärmeren Produkten lassen sich bis jetzt noch keine Aussagen machen. Es gelingt jedenfalls nicht, aus dem Dreiecknetz der  $\text{Cl}^-$ -Ionen, wie es im reinen  $\text{FeCl}_3$  vorliegt, in ähnlicher Weise wie beim  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionennetz, durch Austritt der den  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen äquivalenten Menge  $\text{Cl}^-$ -Ionen eine regelmäßige Anordnung zu finden, die den oben genannten Bedingungen über Symmetrie und Größe des Elementarkörpers genügt. Es ist möglich, daß die durch den Austritt von  $\text{Cl}^-$ -Ionen entstehenden Leerstellen in der Dreieckpackung statistisch verteilt sind.

Die Annahme, daß in den nichtausgewaschenen Präparaten ein Teil des  $\text{FeCl}_3$  nur sehr locker gebunden ist, wird auch durch Messungen des  $\text{FeCl}_3$ -Dampfdruckes<sup>1)</sup> von ausgewaschenen und nichtausgewaschenen Präparaten bestätigt. Die aus der Neigung der Dampfdruckkurve berechnete Sublimationswärme des  $\text{FeCl}_3$  in den nichtausgewaschenen Präparaten ist mit etwa 32000 cal/Mol fast ebenso groß wie die des reinen  $\text{FeCl}_3$ . Für die ausgewaschenen Präparate ergibt sich dagegen eine Sublimationswärme von 61000 cal/Mol  $\text{FeCl}_3$ . Die Bildungswärme von Graphit- $\text{FeCl}_3$  mit 56%  $\text{FeCl}_3$  beträgt dann 29000 cal/Mol  $\text{FeCl}_3$  oder 2700 cal/g-Atom

<sup>1)</sup> Über die Dampfdruckmessungen an Graphit- $\text{FeCl}_3$  wird demnächst berichtet werden.

Graphit. Sie ist somit fast doppelt so groß wie die von FREDENHAGEN<sup>1)</sup> an Graphitkalium,  $C_8K$ , gemessene Bildungswärme von 1500 cal/g-Atom Graphit.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß das über  $\sim 56\%$  hinaus in das Graphitgitter eingelagerte  $FeCl_3$  ganz locker gebunden ist und nur die Lücken in dem weitmaschigen Netz des fester gebundenen  $FeCl_3$  ausfüllt.

### b) 3. Stufe (37—30% $FeCl_3$ )

Der 3. Stufe kommt auf Grund der (001)-Interferenzen eine Identitätsperiode von 16,21 Å zu. Die beobachteten Intensitätsver-



Abb. 9. Schematische Darstellung der Schichtenfolge der 3. Stufe Graphit- $FeCl_3$ . Schnitt senkrecht zu den Schichtebenen

hältnisse werden richtig wiedergegeben für die Annahme, daß diese Identitätsperiode 3 C-Schichtebenen umfaßt, wobei nur jede dritte Schichtenlücke des Graphitgitters durch eine eingelagerte  $FeCl_3$ -Schicht auf 9,37 Å aufgeweitet ist. Die Einlagerung von  $FeCl_3$  in jede dritte Schichtenlücke führte zu der Bezeichnung „3. Stufe“. Abb. 9 zeigt eine schematische Darstellung der Schichtenfolge, aus der auch die Parameter der C-Ebenen zu ersehen sind. Die Indizierung in Tabelle 4 bezieht sich auf eine Identitätsperiode  $J_c = 2 \times 16,21$  Å.

Der Berechnung wurde ein Verhältnis von 1  $FeCl_3$  : 30 C-Atomen zugrunde gelegt. Da bei der 3. Stufe eine Veränderung des Abstandes der  $Fe \rightarrow Cl$ -Ionenschichten die Intensitätswerte der (001)-Interferenzen nur wenig beeinflußt, wurde der gleiche Abstand wie bei der 1. Stufe angenommen. Die Absorption wurde berücksichtigt. Für  $\mu \cdot r$  ergab sich 2,8.

Die Aufweitung des Graphitgitters beträgt bei der 3. Stufe nur noch  $\frac{16,21}{3 \cdot 3,345} = 1,61$ . Die mit dieser Aufweitung berechneten spezifischen Gewichte stimmen gut mit den pyknometrisch gefundenen Werten überein (vgl. Tabelle 1). Der Eisenchloridgehalt ausgewaschener Präparate der 1. und 3. Stufe steht im Verhältnis 1/1 : 1/3, wie es

<sup>1)</sup> K. FREDENHAGEN u. G. CADENBACH, Z. anorg. allg. Chem. 158 (1926), 249.

auf Grund der C- und  $\text{FeCl}_3$ -Schichtenfolge beider Strukturen zu erwarten steht.

Auf den Drehaufnahmen um die  $a$ - und  $b$ -Achse des Graphits sind die Schichtlinien des Kohlenstoff- und des Eisenchloridgitters infolge der durch den niedrigeren  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt bedingten geringeren

Tabelle 4

Intensitäten der (00 $l$ )-Interferenzen der 3. Stufe Graphit- $\text{FeCl}_3$

$$J_c = 2 \times 16,21 \text{ \AA} \quad \text{FeCl}_3 : \text{C} = 1 : 30$$

(00 $l$ )	$\sin \vartheta$		Intensität	
	beob.	ber.	beob.	ber. $\times 10^{-3}$
002	—	0,060	—	650
004	—	0,119	—	21
006	0,185	0,179	s · s ·	14,8
008	0,238	0,239	s ·	80
0010	0,301	0,298	s · st	101
0012	—	0,358	—	0,3
0014	—	0,418	—	1,7
0016	—	0,477	—	0,9
0018	—	0,537	—	1,6
0020	0,600	0,596	m	14
0022	—	0,656	—	5,2
0024	—	0,716	—	0,8

Schwärzung deutlicher als bei der 1. Stufe zu erkennen. Die Abmessungen von  $J_a$  und  $J_b$  des  $\text{FeCl}_3$ -Gitters sind die gleichen wie bei der 1. Stufe, ebenso ist die Orientierung der Achsen der beiden Gitter zueinander unverändert. Für das C-Gitter folgt aus dem Auftreten der intensiven Interferenz (115) eine Verdopplung von  $J_c$  auf  $2 \times 16,21 \text{ \AA}$  mit 6 C-Schichten, so daß bei der 3. Stufe mit Sicherheit anzunehmen ist, daß die Kohlenstoffschichten wie im Graphit zueinander orientiert sind. Dagegen scheint die Lage der Eisenchloridschichten eine andere als bei der 1. Stufe und bei reinem  $\text{FeCl}_3$  zu sein. Die innerste  $\text{FeCl}_3$ -Interferenz muß hier als (111) = (201) mit  $J_c = 2 \times 16,21 \text{ \AA}$  indiziert werden. Da auch die Interferenzen (313) = (023) und (317) = (027) eine Verdopplung von  $J_c$  auf  $2 \times 16,21 \text{ \AA}$  verlangen, ist anzunehmen, daß bei der 3. Stufe die jeweils zweiten  $\text{FeCl}_3$ -Schichten identische Lagen besitzen. Damit beträgt die Identitätsperiode des ganzen Kristalls auch nur  $2 \times 16,21 \text{ \AA}$ . Beim Übergang von der 1. in die 3. Stufe müssen nach Austritt von  $\frac{2}{3}$  der Eisenchloridschichten die jeweils verbleibenden 3. Schichten der 1. Stufe sich auch noch gegeneinander verschieben. In Tabelle 5 ist die Indizierung einer Debyeaufnahme eines ausgewaschenen Präparates mit 30%  $\text{FeCl}_3$  aufgeführt.

Da die  $\text{FeCl}_3$ -reichsten Präparate der 3. Stufe nur ein Verhältnis von 1  $\text{FeCl}_3$  : 23 C-Atomen aufweisen, werden bei dieser Stufe in dem Sechsecknetz der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen nicht mehr alle Gitterplätze besetzt.

Tabelle 5

Interferenzen der Debyeaufnahmen eines mit Wasser ausgewaschenen Präparates der 3. Stufe Graphit- $\text{FeCl}_3$  (Fe-Strahlung)

$$J_c = 2 \times 16,21 \text{ \AA}$$

(*hkl*)-Interferenzen des C- und  $\text{FeCl}_3$ -Gitters in orthohexagonaler Indizierung

$\sin^2 \vartheta$		Indizierung bezogen auf das		Intensitäten
beob.	ber.	C - Gitter	$\text{FeCl}_3$ - Gitter	beob.
0,185	0,179	006	006	s · s
0,187	0,186		111	m
0,238	0,238	008	008	s
0,273	0,270	0010 $\beta$	0010 $\beta$	st
0,301	0,298	0010	0010	s · sst
0,332	0,332		313	ss
0,349	0,351		315	s · s
0,383	0,382		317	s · s · s
0,435	0,433	115 $\beta$		s
0,456	0,454; 0,455	110, 111		s-m
0,478	0,478	115		st
0,499	0,499; 0,501	117	330 $\beta$	s
0,531	0,528	119		s · s
0,551	0,553		330	st-m
0,581	0,581		336	s
0,600	0,596	0020	0020	m
0,714	0,715	310 $\beta$		s
0,762	0,764	3110 $\beta$		s · s
0,790	0,788	310		st
0,840	0,843	3110		m

## 2. Stufe Graphit-Eisenchlorid

Auffallend ist, daß die 1. Stufe unter den anfangs geschilderten Bedingungen bei 309° unmittelbar in die 3. Stufe übergeht, ohne daß dabei eine 2. Stufe auftritt mit  $\text{FeCl}_3$ -Schichten in jeder 2. Schichtenlücke des Graphitgitters. Alle Versuche, diese 2. Stufe durch längeres oder kürzeres Erhitzen von Präparaten der 1. Stufe auf Temperaturen zwischen 300 und 320° zu erhalten, blieben erfolglos. Auch bei der Umsetzung der 1. Stufe mit wechselnden Mengen Graphit bildete sich zwischen 225 bis 400° keine 2. Stufe.

Bei der Durchsicht der Röntgenbilder der 3. Stufe war die Aufnahme eines bei ~ 400° hergestellten Präparates aufgefallen, auf der die (00*l*)-Interferenzen nicht in dem für die 3. Stufe charakteristischen Verhältnis standen. Nach mehreren Versuchen gelang es schließlich, durch 24stündiges Erhitzen von Präparaten der 1. Stufe in

abgeschmolzenen Röhrchen auf Temperaturen zwischen 400 und 410° und nachfolgendes schnelles Abschrecken, so daß kein  $\text{FeCl}_3$  absublimieren konnte, einen Graphit zu erhalten, der nach dem Auswaschen mit Wasser 42,8%  $\text{FeCl}_3 = 1 \text{ FeCl}_3 : 19,1 \text{ C-Atomen}$  enthielt. Das Röntgenbild zeigte 5 (00*l*)-Interferenzen, aus denen sich eine Identitätsperiode  $J_c = 12,80 \text{ \AA} (= 1 \times 9,37 + 1 \times 3,43 \text{ \AA})$  errechnet. Damit dürfte diesen Präparaten die Struktur einer 2. Stufe zukommen. Tabelle 6 enthält die beobachteten und die für diese

Tabelle 6

Intensitäten der (00*l*)-Interferenzen der 2. Stufe Graphit- $\text{FeCl}_3$ 

$$J_c = 2 \times 12,80 \text{ \AA} \quad \text{FeCl}_3 : \text{C} = 1 : 20$$

(00 <i>l</i> )	sin $\vartheta$		Intensität	
	beob.	ber.	beob.	ber. $\times 10^{-3}$
002	0,084	0,076	s	36,5
004	0,160	0,151	m	12,3
006	0,234	0,226	s · st	134
008	0,311	0,302	s · s · st	114
0010	—	0,378	—	2,1
0012	—	0,453	—	3,1
0014	—	0,529	—	1,8
0016	0,614	0,604	st	28,3
0018	—	0,680	—	5,7
0020	—	0,755	—	2,5
0022	0,835	0,831	s	10,8

Struktur berechneten Intensitäten der (00*l*)-Interferenzen. Der Einlagerung von Eisenchlorid in jede 2. Schichtenlücke des Graphitgitters entspricht, daß der  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt der ausgewaschenen Präparate nur die Hälfte von dem der 1. Stufe beträgt.

Da auf Grund der Herstellungsweise die Präparate durch überschüssiges  $\text{FeCl}_3$  verunreinigt waren, wurden nur ausgewaschene Präparate untersucht. Infolge der etwas schwierigeren experimentellen Bedingungen, unter denen sich die 2. Stufe bildet, wurde auch nicht versucht, Einkristalle von dieser Stufe herzustellen. Die Indizierung der (*hkl*)-Interferenzen auf den Debyeaufnahmen (vgl. Tabelle 7) erfolgte sinngemäß wie bei der 3. Stufe. Die vom C-Gitter herrührenden Interferenzen lassen sich mit der einfachen Identitätsperiode = 12,80 Å indizieren. Da diese Identitätsperiode schon 2 C-Schichtebenen umfaßt, dürften die C-Sechsecknetze wieder wie im Graphit zueinander orientiert sein. Die Eisenchlorid-Interferenzen verlangen dagegen eine Identitätsperiode von  $2 \times 12,80 \text{ \AA}$  mit 2  $\text{FeCl}_3$ -Schichten. Damit scheidet wie bei der 3. Stufe eine rhomboedrische Anordnung der

$\text{FeCl}_3$ -Schichten aus. Es ist somit wahrscheinlich, daß die jeweils 2. Schichten wieder um  $a/3$  in Richtung der  $a$ -Achse gegeneinander verschoben sind.

Erhitzt man ein Präparat der 2. Stufe in einem abgeschmolzenen Rohr, dessen eines Ende aus dem Ofen ragt, so tritt bei  $360^\circ$  unter Aufblähen Zersetzung ein, und fast das gesamte  $\text{FeCl}_3$  sublimiert

Tabelle 7

Interferenzen der Debyeaufnahme eines mit Wasser ausgewaschenen Produktes der 2. Stufe Graphit- $\text{FeCl}_3$  (Fe-Strahlung)

$$J_c = 2 \times 12,80 \text{ \AA}$$

( $hkl$ )-Interferenzen des C- und  $\text{FeCl}_3$ -Gitters in orthohexagonaler Indizierung

sin $\vartheta$		Indizierung bezogen auf das		Intensitäten
ber.	beob.	C-Gitter	$\text{FeCl}_3$ -Gitter	beob.
0,084	0,076	002	002	s
0,145	0,137	004 $\beta$	004 $\beta$	s • s
0,160	0,151	004	004	m
0,196	0,199		112	m
0,214	0,205	006 $\beta$	006 $\beta$	m
0,234	0,226	006	006	s • st
0,283	0,274	008 $\beta$	008 $\beta$	st
0,311	0,302	008	008	s • st
0,341	0,339		313	m
0,386	0,391		316	m
0,452	0,454	110		s • s
0,461	0,460	112		s • s
0,506	0,507; 0,502	116	300 $\beta$	s • s
0,553	0,553		330	st
0,562	0,564		333	s
0,590	0,596		336	s • s
0,614	0,604	0016	0016	st
0,673	0,678		626	ms
0,793	0,795	314		m
0,835	0,832; 0,831	318; 0022	0022	s

in den kälteren Teil des Rohres. Das Röntgenbild des Rückstandes zeigt nur noch die Linien des Graphits. Die 2. Stufe geht also unter diesen Bedingungen nicht in die 3. Stufe über. Dieses Ergebnis ist auch zu erwarten, da der Übergang der 2. in die 3. Stufe nicht allein durch Austritt von  $\text{FeCl}_3$ -Schichten aus der 2. Stufe erfolgen kann.

Es ist beabsichtigt, die Übergänge der einzelnen Stufen ineinander durch tensimetrischen Abbau noch weiter zu verfolgen.

Mit der Auffindung einer 2. Stufe ist es gelungen, die Bildung von insgesamt 3 Stufen bei der Einlagerung von  $\text{FeCl}_3$  in das Graphitgitter nachzuweisen. Damit besteht strukturell eine Analogie zu den

Säureverbindungen des Graphits, in denen Säure- bzw. Anionenschichten in jeder 1., 2., 3., 4., 5. usw. Schichtenlücke eingelagert sein können<sup>1)</sup>).

### III. Magnetische Untersuchungen

Um näheren Einblick in die Bindungsverhältnisse zwischen Graphit und dem eingelagerten  $\text{FeCl}_3$  zu bekommen, wurden magnetische Messungen an verschiedenen Graphit-Eisenchloridpräparaten durchgeführt, da Änderungen in der Elektronenkonfiguration des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions sich in einem Absinken der Suszeptibilität bemerkbar machen müssen.

#### a) Messungen an Graphit und reinem $\text{FeCl}_3$

Zunächst wurden die Suszeptibilitäten des zur Herstellung der Präparate verwendeten Graphits und des reinen  $\text{FeCl}_3$  bestimmt.

Der Graphit, S 40, < 5000, wurde 10 Stunden mit konz.  $\text{HCl}$  am Rückflußkühler ausgekocht, anschließend 20 Stunden im  $\text{Cl}_2$ -Strom auf  $900^\circ$  erhitzt und schließlich bei  $1000^\circ$  im Hochvakuum vom absorbierten Chlor befreit. Der Aschegehalt betrug dann < 0,1 %.

Das  $\text{FeCl}_3$  wurde durch Erhitzen von Blumendraht im trockenen  $\text{Cl}_2$ -Strom hergestellt. Nach 3maligem Umsublimieren hinterblieb kein Rückstand mehr. Sodann wurde das Reaktionsrohr evakuiert, das  $\text{FeCl}_3$  durch leichtes Klopfen in die angeschmolzenen Meßröhrchen gefüllt und diese selbst abgeschmolzen. Die Analyse ergab, Fe 34,5 %, theoretisch 34,4 %, Cl 65,3 %, theoretisch 65,6 %.

Die Messungen erfolgten nach der Zylindermethode mit einem wassergekühlten Weicheisenmagneten der Firma Hartmann & Braun. Der Magnet war bis zu 18 Amp. zu belasten und zeigte dann bei einem Polabstand von 20 mm eine maximale Feldstärke von 5500 Gauss.

Tabelle 8 gibt die  $\chi_g$ -Werte des Graphits bei Zimmertemperatur und bei  $90^\circ$  abs. wieder. Die Werte der beiden untersuchten Präparate stimmen gut überein. Aus der Feldstärkenunabhängigkeit der  $\chi_g$ -Werte geht hervor, daß der Graphit frei von ferromagnetischen Verunreinigungen war.

Das Eisenchlorid (Tabelle 9) zeigte dagegen schwachen Ferromagnetismus, der durch Interpolation auf  $H_\infty$  eliminiert werden konnte. Die Mol-Suszeptibilitäten, korrigiert für den Diamagnetismus des  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Cl}^-$ , finden sich in Spalte 6 der Tabelle 9. Es wurden eingesetzt für  $\text{Fe}^{3+}$   $20 \cdot 10^{-6}$ , für  $\text{Cl}^-$   $23 \cdot 10^{-6}$ . Abb. 10 zeigt im  $1/\chi$ - $T$ -Diagramm die Übereinstimmung unserer Werte mit denen von ISHIWARA und HONDA<sup>2)</sup>. Eisenchlorid gehorcht streng dem CURIE-

<sup>1)</sup> W. RÜDORFF, Z. physik. Chem. Abt. B 45 (1939), 42.

<sup>2)</sup> K. HONDA u. T. ISHIWARA, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 4 (1915), 215.

Tabelle 8

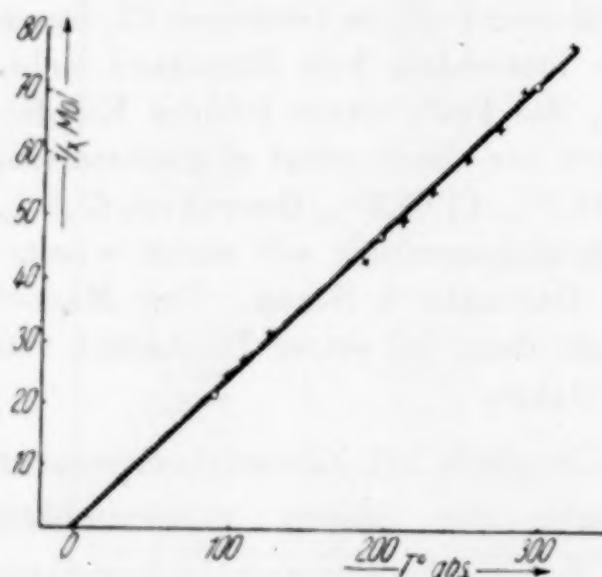
Suszeptibilitäten von Graphit S 40, &lt; 5000

$T^{\circ}$ abs.	Präparat	$\chi_g \cdot 10^6$ bei $H_{\max}$ (Gauss)			Mittel aus I und II
		2790	3690	4560	
293	I	-4,83	-4,77	-4,74	-4,77
	II	-4,82	-4,77	-4,72	
90	I	-6,30	-6,45	-6,37	-6,40
	II	-6,39	-6,44	-6,48	

Tabelle 9

Suszeptibilität von Ferrichlorid

$T^{\circ}$ abs.	$\chi_g \cdot 10^6$ bei $H_{\max}$ (Gauss)				$\chi \cdot 10^6$ Mol korrigiert	$\mu$
	1010	1520	2000	$H_{\infty}$		
296	100,5	96,5	93,5	85,4	+13 940	5,80
195	151,7	143	141,8	131	+21 320	5,83
90	318	309,5	—	286	+46 540	5,90

Abb. 10.  $1/\chi$  T-Diagramm von  $\text{FeCl}_3$ .

× Messungen von ISHIWARA und HONDA

○ Eigene Messungen

WEISS'schen Gesetz:  $\chi_{\text{mol}} (T - \Theta) = \text{konstant}$ , wobei  $\Theta = -3$  ist<sup>1)</sup>. Die magnetischen Momente, berechnet nach:  $\mu = 2,84 \sqrt{\chi_{\text{mol}} \cdot (T - \Theta)}$  sind in Spalte 7 enthalten.

#### b) Messungen an Graphit-Eisenchlorid-Präparaten

Untersucht wurden ein bei  $225^{\circ}$  hergestelltes Präparat (I), zwei mit Wasser ausgewaschene Präparate der 1. Stufe (II u. III) und ein ausgewaschenes Präparat der 3. Stufe (IV). Die Herstellung der Präparate erfolgte wie auf Seite 126 beschrieben worden ist. Die ausgewaschenen Präparate wurden bei  $120^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, das nicht ausgewaschene Präparat unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit aus dem Reaktionsrohr unmittelbar in die Meßröhrchen abgefüllt. Die Analysen ergaben für I: 66,3%, 66,5%;

<sup>1)</sup> A. SIMON, G. MORGENSTERN u. W. H. ALBRECHT, Z. anorg. allg. Chem. 230 (1936), 225, berechnen aus ihren Messungen  $\Theta = -22$ .

Tabelle 10. Suszeptibilitäten von Graphit- $\text{FeCl}_3$ -Präparaten

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Präparat	$T^\circ$ abs.	Röhrchen	$\chi g \cdot 10^6$ bei $H_{\max}$ (Gauss)				$\chi g \cdot 10^6$ Graphit- $\text{FeCl}_3$ Mittel aus $a$ und $b$	$\chi g \cdot 10^6$ addit. berechnet aus $\chi$ Graphit + $\chi \text{FeCl}_3$	$\chi g \cdot 10^6 \text{FeCl}_3$ nach Abzug von $\chi$ Graphit	$\chi \text{Mol} \cdot 10^6$ korrigiert $\text{FeCl}_3$	$\mu$
			1025	1520	2030	2790					
I 225°-Produkt 1. Stufe 66,5%; 66,3% $\text{FeCl}_3$	293	$a$	60,0	—	59,5	59,2	59,4 <sub>8</sub>	55,6	91,9	15000	5,81
		$b$	59,7	—	59,4	58,9					
	195	$a$	93,0	93,4	92,4	—		85,2	140,3	22900	5,78
		$b$	90,0	90,0	89,5	—					
II Ausgewasch. Prod. 1. Stufe 56,5%; 56,5% $\text{FeCl}_3$	293	$a$	49,5	—	48,9	49,6	49,3	46,6	91,0	14900	5,77
		$b$	49,1	—	49,1	49,5					
	195	$a$	—	76,0	74,7	—		71,7	138,9	22600	5,72
		$b$	—	76,5	76,8	—					
III Ausgewasch. Prod. 1. Stufe 56,8%; 56,5% $\text{FeCl}_3$	293	$a$	50,6	—	50,4	50,7	50,0	46,6	91,9	15000	5,84
		$b$	49,0	—	49,6	49,5					
	195	$a$	76,7	75,4	74,7	—		71,7	137,4	22400	5,76
		$b$	75,1	75,7	75,2	—					
IV Ausgewasch. Produkt 3. Stufe 30,8%; 30,8% $\text{FeCl}_3$	293	$a$	182,8	179,0	—	—	178,8	158,5	320,4	52700	5,79
		$b$	176,2	176,4	—	—					
	293	$a$	—	25,9	26,2	26,1		23,3	94,9	15500	5,94
		$b$	—	25,2	26,4	25,3					
	195	$a$	—	40,6	39,9	39,5	39,7	36,7	141,4	23000	5,86
		$b$	—	40,2	39,5	38,9					
	90	$a$	97,8	99,3	—	—		83,7	333,4	54200	5,91
		$b$	98,2	97,5	—	—					

für II: 56,5%, 56,5%; für III: 56,5%, 56,8%; für IV: 30,8%, 30,8%  $\text{FeCl}_3$ .

Eine Übersicht über die Ergebnisse zeigt Tabelle 10. Von jedem Präparat wurden 2 Röhrchen (*a* und *b*) gemessen, die gut untereinander übereinstimmten. Bis auf die Messung bei 90° abs. zeigten auch die Präparate II und III mit fast gleichem  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt dieselben Werte. Die bei den verschiedenen Feldstärken gefundenen Gramm-Suszeptibilitäten und die sich daraus ergebenden Mittelwerte sind in den Spalten 4—8 zu finden. Bei 90° abs. konnten infolge der hohen Suszeptibilität nur 2 Messungen bei niedrigen Feldstärken ausgeführt werden. Die Suszeptibilitäten sind innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Feldstärke.

In Spalte 9 sind die Gramm-Suszeptibilitäten aus den von uns an Graphit und  $\text{FeCl}_3$  gefundenen Werten additiv berechnet. Ein Vergleich der Spalten 8 und 9 zeigt, daß in keinem Fall Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den additiv berechneten Werten vorhanden ist.

Der Auswertung dieses Ergebnisses können folgende Annahmen zugrunde gelegt werden:

1. Die Suszeptibilität des  $\text{FeCl}_3$  hat sich nicht geändert.
2. Die Suszeptibilität des Graphits hat sich nicht geändert.
3. Die Suszeptibilitäten des Graphits und des  $\text{FeCl}_3$  haben sich geändert.

Zu 1: Zieht man die  $\chi_g$ -Werte des reinen  $\text{FeCl}_3$  von den gefundenen Werten ab, wie es in Tabelle 11 für das ausgewaschene

Tabelle 11

Berechnung der Suszeptibilität des Graphits aus  $\chi_{\text{Graph.}-\text{FeCl}_3} - \chi_{\text{FeCl}_3}$  an Präparat 2 (1. Stufe, 56,5%  $\text{FeCl}_3$ )

$T^\circ$	$\chi_g \cdot 10^6$ Graph.- $\text{FeCl}_3$ gef.	$\chi_g \cdot 10^6 \text{FeCl}_3$ $\times 0,565$	Differenz	$\chi_g \cdot 10^6$ Graph. ber.
90	190,2	161,8	28,4	65,3
195	76,0	74,0	2,0	4,7
293	49,3	48,7	0,6	1,41

Präparat II der 1. Stufe durchgeführt worden ist, so errechnet sich für den Graphit ein zwar geringer, aber mit sinkender Temperatur stark ansteigender Paramagnetismus, der auch dem CURIE-WEISS'schen Gesetz nicht folgt. Da dieses Ergebnis außerordentlich unwahrscheinlich erscheint, scheidet diese Annahme wohl mit Sicherheit aus.

Zu 2: In den Spalten 10 und 11 der Tabelle 11 sind die Suszeptibilitäten des  $\text{FeCl}_3$  aus den Werten der Spalte 8 nach Abzug von  $\chi_{\text{Graphit}}$  berechnet. Trägt man die  $\chi_{\text{mol}}$ -Werte im  $1/\chi$ - $T$ -Diagramm auf (Abb. 11), so erhält man wieder eine Gerade, die jedoch

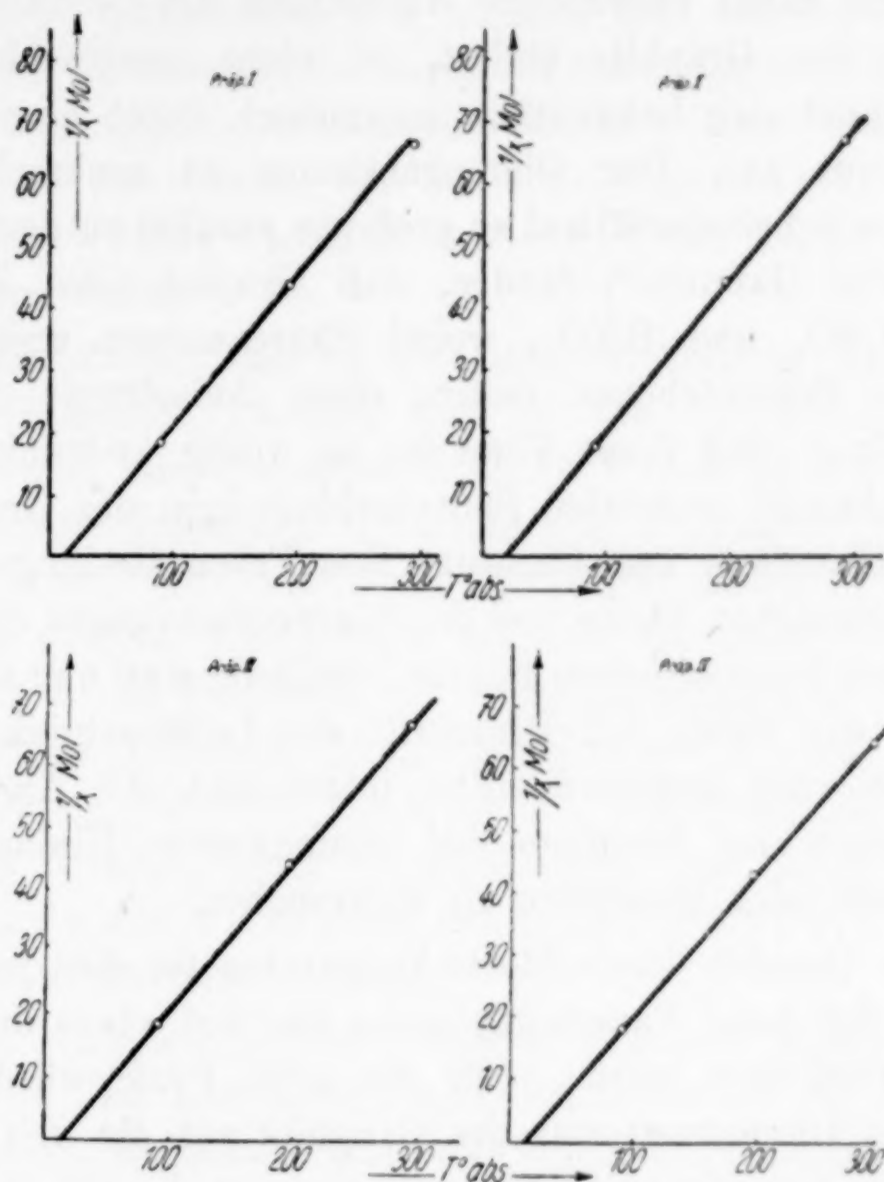


Abb. 11.  $1/\chi$ - $T$ -Diagramm von  $\text{FeCl}_3$  in Graphit- $\text{FeCl}_3$

etwas steiler verläuft als beim reinen  $\text{FeCl}_3$  und einen positiven  $\Theta$ -Wert von  $+12$  bis  $+17$  gibt. Die nach CURIE-WEISS berechneten Momente schwanken nur wenig um den Wert 5,8, der auch dem Ferri-Ion im reinen  $\text{FeCl}_3$  zukommt.

Bei der Einlagerung des  $\text{FeCl}_3$  in das Graphitgitter hat sich also das magnetische Moment des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions nicht geändert. Die Ergebnisse an Präparat I zeigen ferner, daß magnetisch kein Unterschied zwischen dem fester gebundenen und dem leicht auswaschbaren  $\text{FeCl}_3$  festzustellen ist. Es ist damit auch ausgeschlossen, daß zwischen den  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen und den C-Atomen Atombindungen oder koordinative Atombindungen bestehen, da die Ausbildung gemeinsamer Elektronenpaare zu einer

Verminderung der Zahl der freien  $3d$ -Elektronen des  $\text{Fe}^{3+}$  führen muß. Auch schließt das Moment von 5,80 das Vorhandensein von Ferro-Ionen aus, deren Moment nur 5,2 beträgt.

Zu 3: Die Möglichkeit, daß sich durch die Einlagerung von  $\text{FeCl}_3$  und die damit verbundene Aufweitung des C-Gitters auch der Magnetismus des Graphits ändert, ist nicht ausgeschlossen. Der Graphit zeichnet sich bekanntlich magnetisch durch einen anomalen Diamagnetismus aus. Der Diamagnetismus ist senkrecht zu den C-Schichtebenen beinahe 60mal so groß wie parallel zu den Schichten. KRISHNAN und GANGULI<sup>1)</sup> fanden, daß Graphit nach Behandlung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$ , wobei Säureanionen und -moleküle zwischen die Schichtebenen treten, diese Anisotropie nicht mehr zeigt. Allerdings sind diese Versuche an völlig undefinierten, wohl schon weitgehendst zersetzten Säureverbindungen des Graphits ausgeführt, da KRISHNAN und GANGULI ihre Präparate längere Zeit mit Wasser ausgewaschen haben und die Säureverbindungen des Graphits nur unter den konzentrierten Säuren beständig sind und schon durch Verdünnung der Säure bei Hinzutritt der Luftfeuchtigkeit zersetzt werden<sup>2)</sup>. Es wäre außerordentlich interessant, die Änderung des Diamagnetismus des Graphits bei stufenweiser Einlagerung von Atomen, Ionen oder Molekülen zu untersuchen.

Bei den Graphit-Eisenchlorid-Präparaten ist dies jedoch nicht möglich, da der hohe Paramagnetismus des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions diesen Effekt vollständig verdecken würde. Für die erste Stufe würde sich bei Absinken des Diamagnetismus des Graphits auf die von KRISHNAN und GANGULI gefundenen Werte nur eine um 1—2% höhere Suszeptibilität berechnen. Nur bei der 3. Stufe bestände Aussicht auf Erfolg, da hier der Unterschied bei 90° abs. 3%, bei 293° abs. etwa 8% beträgt. Da sich aber mit Sicherheit auch die Suszeptibilität des  $\text{FeCl}_3$  etwas ändert, ist es aussichtslos, Veränderungen der Suszeptibilität des Graphits eindeutig zu erkennen. Es sei hier vorweggenommen, daß Versuche, diamagnetische Halogenide in das Graphitgitter einzulagern, bis jetzt erfolglos waren. Nur mit  $\text{SbCl}_3$  und mit elementarem Brom lassen sich, allerdings sehr instabile, Produkte erhalten, die vielleicht zu Untersuchungen in dieser Hinsicht geeignet sein könnten. Hierüber soll demnächst berichtet werden.

<sup>1)</sup> K. S. KRISHNAN u. N. GANGULI, Philos. Mag. (7) **21** (1936), 355.

<sup>2)</sup> W. RÜDORFF u. U. HOFMANN, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938), 1.

#### IV. Diskussion über die Bindungsverhältnisse

Es erhebt sich die Frage, welche Kräfte die Bindung der elektrisch neutralen Eisenchloridschichten zwischen den Kohlenstoffebenen bewirken. Daß diese Kräfte für einen Teil des eingelagerten Eisenchlorids recht beträchtlich sein müssen, geht aus der Widerstandsfähigkeit der Verbindungen gegen Wasser, Reduktionsmittel und organische Lösungsmittel sowie aus der Bildungswärme von 29 000 cal/Mol  $\text{FeCl}_3$  hervor. Es scheint, daß die im Graphit- $\text{FeCl}_3$  vorliegenden Bindungskräfte keine Parallele bei den bisher bekannten Graphitverbindungen haben.

Die Möglichkeit, daß es sich im vorliegenden Falle um salzartige Verbindungen handelt, wie bei den Säureverbindungen des Graphits, wobei das Eisenchlorid als  $\text{FeCl}_4^-$ -Ion mit 2wertigem Eisen zwischen positiv geladenen Schichtebenen eingelagert ist, kann mit Sicherheit durch die Ergebnisse der magnetischen Messungen ausgeschlossen werden. Desgleichen schließt das unveränderte Moment des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions das Vorliegen von Atombindungen oder koordinativen Atombindungen zwischen Eisen und Kohlenstoff aus. Eine direkte Wechselwirkung einzelner C-Atome mit bestimmten  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen ist auch schon deshalb wenig wahrscheinlich, weil das Sechseck- bzw. Dreiecknetz der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen und das Sechsecknetz der C-Atome keine gemeinsame Periodizität besitzen.

Wenig Wahrscheinlichkeit besitzt auch die Annahme, daß die wechselseitige Durchdringung der beiden Gitter nur auf Mischkristallbildung beruht, begünstigt einerseits durch die Schichtenstruktur der beiden Gitter und andererseits durch die geringe Abtrennungsarbeit der Eisenchloridschichten, wie sie aus der großen Flüchtigkeit des  $\text{FeCl}_3$  folgt. Dagegen spricht schon, daß ein Teil des Eisenchlorids so fest im Graphitgitter zurückgehalten wird.

Es muß sich daher doch wohl um eine Besonderheit des Ferri-Ions handeln, denn Versuche, die ebenfalls leicht flüchtigen und mit  $\text{FeCl}_3$  isomorphen Trijodide von As, Sb, Bi, ferner das flüchtige  $\text{AlCl}_3$  oder andere im Schichtengitter kristallisierende Halogenide einzulagern, sind bis jetzt erfolglos geblieben. Es liegt hier nahe, daran zu denken, daß das Eisen besonders große Affinität zum Kohlenstoff und seinen Verbindungen besitzt, wie sie sich z. B. in den Karbonyl- und Prussiverbindungen zeigt.

Man muß daher annehmen, daß es sich bei den Graphit- $\text{FeCl}_3$ -Verbindungen um eine Wechselwirkung zwischen den freien Elektronen

des Graphits und den Ferri-Ionen handelt, die aber nicht so weit gehen kann, daß das Spinmoment der  $3d$ -Elektronen des Eisens beeinflußt wird.

Da das Ferri-Ion stark polarisierend wirkt, könnte man an eine Art Komplexbindung der Kohlenstoffschichten an die Ferri-Ionen denken, bei der aber nicht bestimmte C-Atome an bestimmte  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen gebunden sind, sondern die Kohlenstoffschichtebenen als Ganzes mittels der Leitungselektronen des Graphits. Die Polarisierung geht, wie das unveränderte magnetische Moment des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions zeigt, nicht so weit, daß ein Durchdringungskomplex entsteht, wie er z. B. in den Prussialzen vorliegt, sondern sie ist vergleichbar mit der Polarisierung in einem Anlagerungskomplex, bei dem ja bekanntlich auch das magnetische Moment des Zentral-Ions unverändert bleibt<sup>1)</sup>. Die Elektronen sind zwar noch beweglich, wie aus dem metallischen Leitvermögen der Präparate hervorgeht, nur ist die Elektronendichte in Richtung auf die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen verschoben.

Die Annahme einer derartigen Komplexbindung könnte fernerhin erklären, warum bei sehr langem Auswaschen der Eisenchloridgehalt nur bis zu dem Grenzwert von  $1 \text{ FeCl}_3 : 12 \text{ C}$  sinken kann, da bei diesem Verhältnis ebensoviel Elektronen jedem  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion zur Verfügung stehen, wie in den Ferrikomplexen mit der Koordinationszahl 6.

## V. Versuche über die Einlagerung von weiteren Halogeniden in das Graphitgitter

Die leichte Reaktionsfähigkeit des flüchtigen, im Schichtengitter kristallisierenden Eisenchlorids mit Graphit ließ es denkbar erscheinen, daß auch andere leicht flüchtige Halogenide, und von diesen insbesondere die im Schichtengitter kristallisierenden in das Graphitgitter eingelagert werden können. Es wurden daher zunächst Versuche durchgeführt, mit den flüchtigen Trijodiden von Arsen, Antimon und Wismut, die in der gleichen Raumgruppe,  $\text{C}_{3i}^2$ , wie  $\text{FeCl}_3$  kristallisieren. Weiterhin wurden die Trichloride und -bromide dieser drei Elemente, ferner  $\text{AlCl}_3$  und die zwar im Schichtengitter kristallisierenden, aber schwer flüchtigen  $\text{CrCl}_3$  und  $\text{CoCl}_2$  in die Unter-

<sup>1)</sup> Der Anstieg der  $\Theta$ -Werte von  $-3$  im reinen  $\text{FeCl}_3$  auf  $+12$  bis  $+17$  im Graphit- $\text{FeCl}_3$  steht auch im Einklang mit den Ergebnissen von SIMON u. Mitarbeitern, wonach sich die  $\Theta$ -Werte beim Übergang von  $\text{FeCl}_3$  in die Anlagerungskomplexe  $[\text{Fe}(\text{Dip})]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  und  $[\text{Fe}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6]\text{Cl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in der gleichen Richtung verändern.

suchung einbezogen. Mit Ausnahme des Antimonchlorids konnten jedoch bis jetzt bei keiner dieser Verbindungen Anzeichen für eine Einlagerung in das Graphitgitter festgestellt werden.

a) Versuche mit  $\text{AsJ}_3$ ,  $\text{SbJ}_3$ ,  $\text{BiJ}_3$ : Die drei Trijodide wurden nach den üblichen Verfahren aus den Elementen dargestellt und durch mehrfaches Umkristallisieren aus Xylol ( $\text{AsJ}_3$ ) bzw. Sublimieren im  $\text{CO}_2$ -Strom ( $\text{SbJ}_3$  und  $\text{BiJ}_3$ ) gereinigt. Die Umsetzung mit Graphit erfolgte in einem abgeschmolzenen Rohr in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre; beim  $\text{BiJ}_3$  wurde wegen der leichten Bildung von  $\text{BiOJ}$ , die häufig eintrat, im Vakuum gearbeitet. Die Temperaturen betrugen beim  $\text{AsJ}_3$  160, 320 und 400° C, beim  $\text{SbJ}_3$  180 und 260° C und beim  $\text{BiJ}_3$  180, 280 und 400° C. Das Molverhältnis Graphit: Trijodid wurde durchschnittlich mit 1:5 gewählt. Nach 48stündigem Erhitzen wurde wie bei den Versuchen mit  $\text{FeCl}_3$  das Reaktionsrohr mit der Spitze aus dem Ofen gezogen und dann weiter erhitzt, bis keine Zunahme des Sublimats mehr zu beobachten war, was z. T. bis zu 10 Tagen dauerte. Bei den Versuchen mit  $\text{AsJ}_3$  und  $\text{SbJ}_3$  sah der Graphit schwach rötlich aus durch noch nicht vollständig entferntes Trijodid. Die Röntgenuntersuchung zeigte in allen Fällen die unveränderten Linien des Graphits neben denen des Trijodids.

Es wurde auch untersucht, ob  $\text{BiJ}_3$  in die durch vorherige Einlagerung von  $\text{FeCl}_3$  schon aufgeweiteten Schichtenlücken des Graphits leichter eindringen und eventuell die Leerstellen in der  $\text{FeCl}_3$ -Schicht bei Präparaten mit niedrigem  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt besetzen kann. Dazu wurde über ein ausgewaschenes Präparat der 1. Stufe im  $\text{CO}_2$ -Strom bei 250° C langsam  $\text{BiJ}_3$  sublimiert. Jedoch ließ sich weder im Graphit  $\text{BiJ}_3$  noch im Sublimat  $\text{FeCl}_3$  nachweisen.

b) Versuche mit den Chloriden und Bromiden von As, Sb, Bi. Die Halogenide (Kahlbaumpräparate) kamen mit dem Graphit im Verhältnis 5:1 zur Reaktion. Das Gemisch wurde jeweils etwa 80° unterhalb der Sublimations- bzw. Siedetemperatur des betreffenden Halogenids, unter ähnlichen Bedingungen wie oben, gehalten. Mit Ausnahme der Versuche mit  $\text{SbCl}_3$  zeigte der Graphit nach dem Erhitzen das ursprüngliche Aussehen und ließ im Röntgenbild nur die Linien des Graphitgitters erkennen.

Gleichfalls negativ verliefen die Versuche mit  $\text{AlCl}_3$ , die in derselben Weise wie mit  $\text{FeCl}_3$  durchgeführt wurden.

Nur mit  $\text{SbCl}_3$  scheint Reaktion zu erfolgen. Im Röntgenbild von Präparaten, bei denen das Absublimieren des  $\text{SbCl}_3$  vorzeitig abgebrochen war, fiel das Fehlen der  $(hkl)$ -Interferenzen des Graphits auf. Drei von den vier auftretenden Linien (vgl. Abb. 12b) müssen auf Grund ihrer Textur als  $(00l)$ -Interferenzen indiziert werden. Die  $\sin^2\theta$ -Werte sind zwar nur wenig größer als die von  $(002)$ ,  $(004)$  und  $(006)$  Graphit, jedoch ist der Intensitätsabfall wesentlich geringer als bei reinem Graphit. Demgegenüber zeigen die nicht erhitzten Gemische von Graphit und  $\text{SbCl}_3$  keine Linienverschiebung der  $(00l)$ -Interferenzen des Graphits und lassen auch sämtliche  $(hkl)$ -Interferenzen erkennen. Indiziert man — in Analogie zur 1. Stufe

Graphit- $\text{FeCl}_3$  — die drei (00 $l$ )-Interferenzen mit (006), (0012) und (0018), so ergibt sich ein Schichtebenenabstand von  $\sim 10 \text{ \AA}$ , also ein etwas größerer Wert als beim Graphit-Eisenchlorid.

Produkte von bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung konnten nicht erhalten werden, da der  $\text{SbCl}_3$ -Gehalt mit der Erhitzungsdauer kontinuierlich abnahm. Beim Behandeln mit verdünntem

HCl wurde das gesamte  $\text{SbCl}_3$  sofort herausgelöst und es blieb der unveränderte Graphit zurück. Diese Ergebnisse deuten auf eine Einlagerung hin, jedoch ist die Stabilität der entstandenen Produkte im Verhältnis zu denen mit  $\text{FeCl}_3$  sehr viel geringer.

Nur in einem Fall, der allerdings trotz mehrfacher Versuche nicht reproduziert werden konnte, gelang es

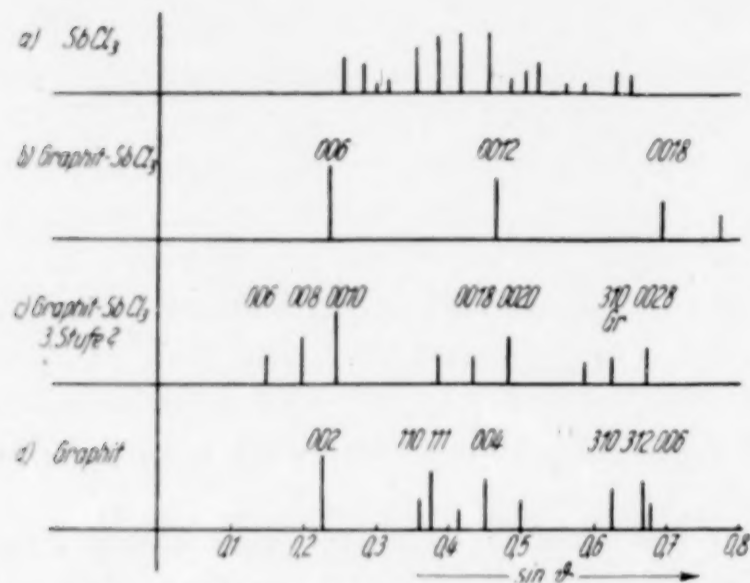


Abb. 12. Debyeogramm von  $\text{SbCl}_3$ , Graphit- $\text{SbCl}_3$  und Graphit

nach dem Absublimieren des  $\text{SbCl}_3$  ein Produkt zu erhalten, das sich schon in seinem Aussehen vom Graphit durch das Fehlen des metallischen Glanzes unterschied. Beim trockenen, schnellen Erhitzen trat Aufblähen und Abgabe von  $\text{SbCl}_3$  auf. Mit verdünnter HCl ließen sich nur 2,9 %  $\text{SbCl}_3$  herauslösen. Der Rückstand enthielt noch 39,1 %  $\text{SbCl}_3 = 1 \text{ SbCl}_3 : 30,6 \text{ C-Atome}$ . Das Röntgenbild ähnelt auffällig dem der 3. Stufe Graphit-Eisenchlorid und läßt sich wie dieses mit einer Identitätsperiode von  $15,9 \text{ \AA}$  indizieren (Abb. 12c). Auch der  $\text{SbCl}_3$ -Gehalt entspricht der 3. Stufe Graphit-Eisenchlorid.

Weitere Versuche müssen noch eine endgültige Klärung ergeben.

## VI. Einwirkung von Ammoniak auf Graphit-Eisenchlorid

Die Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak auf Graphit-Eisenchlorid ergab, daß das eingelagerte  $\text{FeCl}_3$  gegenüber flüssigem Ammoniak sich wie freies Eisenchlorid verhält, gegenüber gasförmigem dagegen außerordentlich reaktionsträge ist. So erfolgte beim Überleiten von trockenem  $\text{NH}_3$  über ausgewaschene Graphit- $\text{FeCl}_3$ -Präparate der 1. Stufe bis zu Temperaturen von  $300^\circ$  — also bis kurz unterhalb der Zersetzungstemperatur der 1. Stufe — keine merkliche Reaktion. Auch die nichtausgewaschenen Präparate verloren unter-

halb ihrer Zersetzungstemperatur nur wenig an Gewicht, wobei sich geringe Mengen eines Sublimates von  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bildeten. Mit flüssigem Ammoniak trat jedoch bei allen Präparaten sofort eine starke Quellung des Graphits ein. Diese Reaktion wurde näher untersucht.

Die Versuchsanordnung war sehr ähnlich derjenigen, die BILTZ und BIRK<sup>1)</sup> zur Herstellung der Ammoniakate des  $\text{FeCl}_3$  benutzt haben. Sie ermöglichte die Bestimmung der Ammoniakaufnahme und die Messung der spezifischen Gewichte der Präparate unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit. Als Reaktionsgefäß diente ein Pyknometer von etwa  $6\text{ cm}^3$  Inhalt mit eingeschlifftenem Thermometer und kalibriertem Steigrohr. Das Steigrohr war oben durch einen hochvakuumdichten Schliff verschlossen. An Stelle des Thermometers konnte einmal ein durch einen Hahn verschließbares Gaseinleitungsrohr, zum anderen eine Vorrichtung zum Evakuieren und Einfüllen der Pyknometerflüssigkeit eingesetzt werden. Die eingewogene Substanzmenge Graphit- $\text{FeCl}_3$  wurde zunächst etwa 1 Stunde im Hochvakuum auf  $120^\circ$  erhitzt, um die letzten Spuren eventuell vorhandener Feuchtigkeit zu entfernen. Dann wurde bei  $-78^\circ$  über Natronkalk und Natriumamid getrocknetes  $\text{NH}_3$  auf das Präparat kondensiert, bis das Pyknometer etwa zur Hälfte mit flüssigem  $\text{NH}_3$  gefüllt war. Nach 1 Stunde wurde das Ammoniak bei langsamem Temperaturanstieg bis  $0^\circ\text{C}$  abgedampft mit zwischengeschaltetem Hg-Verschluß, durch den nur so lange  $\text{NH}_3$  entweichen konnte, bis der Druck im Inneren des Pyknometers bis auf etwa 1 Atmosphäre gesunken war. Nach Bestimmung der Gewichtszunahme wurde das Präparat wieder auf  $-78^\circ$  abgekühlt, die Vorrichtung zum Evakuieren und Einfüllen der Pyknometerflüssigkeit eingesetzt und im Hochvakuum die Pyknometerflüssigkeit zugelassen. Als Flüssigkeit diente eine Benzinfraktion vom Siedepunkt  $120/130^\circ$  und  $d_{18} = 0,755$ . Anschließend wurde Atmosphärendruck hergestellt und möglichst bei Temperaturen nur wenig oberhalb  $0^\circ\text{C}$  gewogen. Bei der Berechnung der spezifischen Gewichte wurde stets das spezifische Gewicht des Benzins bei der Meßtemperatur berücksichtigt.

Eine Übersicht über die Ergebnisse an verschiedenen Präparaten der 1. Stufe gibt die Tabelle 12 wieder. Die Versuche 1—6 zeigen, daß die aufgenommenen Mengen  $\text{NH}_3$  im Mittel 6 Mol auf 1 Mol  $\text{FeCl}_3$  betragen. Das gesamte in das Graphitgitter eingelagerte  $\text{FeCl}_3$  ist also imstande, bei  $0^\circ$  und 1 Atmosphäre  $\text{NH}_3$ -Druck, ein Hexammin zu bilden, und es besteht demnach im Verhalten gegenüber flüssigem  $\text{NH}_3$  kein Unterschied zwischen dem locker und dem fest eingelagerten  $\text{FeCl}_3$ . Bei Präparat 7 war der Hg-Verschluß beim Abdampfen des  $\text{NH}_3$  undicht gewesen, so daß das Präparat nicht mehr unter dem Druck von 1 Atmosphäre stand.

<sup>1)</sup> W. BILTZ u. E. BIRK, Z. anorg. allg. Chem. **134** (1924), 131.

Das  $\text{NH}_3$  ist in diesem Hexammin des Graphit-Eisenchlorids lockerer gebunden als in reinem  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ . Während letzteres bei Zimmertemperatur unter Benzin noch beständig ist, begannen unsere Präparate schon bald über  $0^\circ$   $\text{NH}_3$  abzugeben. Dieses wurde

Tabelle 12

Zusammensetzung und spezifische Gewichte der Graphit- $\text{FeCl}_3$ -Ammine

Nr.	Ausgangsprodukt Graphit- $\text{FeCl}_3$	Teile $\text{FeCl}_3$ in 100 Teilen Graph.- $\text{FeCl}_3$	Gewichts- zunahme an $\text{NH}_3$ in %	Molverhält. $\text{FeCl}_3 : \text{NH}_3$	Spez. Ge- wicht gef.	Aufweitung ber. aus spez. Gewicht und Gewichts- zunahme
1	Bei $225^\circ$ hergestellt aus S 40, < 3100 mit Benzol ausgew.	57,0	35,6	1 : 5,96	1,42	5,02
2	Bei $275^\circ$ hergestellt aus S 40, 700/1000	61,0	41,4	1 : 6,3	1,57	5,18
3	Wie 2, zweite Bestimmung	61,0	35,0	1 : 5,7	1,61	4,86
4	Bei $275^\circ$ hergestellt aus S 40, < 3100	61,2	39,9	1 : 6,1	1,58	5,13
5	Bei $255^\circ$ hergestellt aus S 40, < 3100	62,9	40,2	1 : 6,1	1,71	4,99
6	Bei $227^\circ$ hergestellt aus S 40, < 3100	66,5	40,7	1 : 5,85	1,87	5,09
7	Wie 6, nach 24 Stunden	66,5	33,7	1 : 4,84	1,80	5,01

bei Temperaturen wenig unter  $0^\circ$  jedoch wieder aufgenommen. An der Luft und noch schneller im Vakuum verloren die Präparate 2,5–3,5 Mole  $\text{NH}_3$ .

Die Röntgenbilder des Hexammins sind außerordentlich linienreich. Selbst bei schnellstem Einfüllen der Präparate unter  $\text{NH}_3$  in die Markröhrchen trat schon geringe Zersetzung ein, erkennbar an dem Auftreten der stärksten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Linien. Die Auswertung der Diagramme stieß daher auf große Schwierigkeiten. Aus dem mehr oder weniger intensiven Auftreten bestimmter Linien bei schon weitgehender zersetzten Präparaten ließ sich ein Anhalt gewinnen, welche Linien dem reinen Graphit- $\text{FeCl}_3$ -Hexammin zukommen. Mit Bestimmtheit konnte jedoch festgestellt werden, daß weder die Linien des Graphit-Eisenchlorids noch die des  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  oder des  $\text{FeCl}_3$  auftreten.

Nahe am Durchstoßpunkt des Primärstrahles ist eine (001)-Interferenz mit  $d = 8,42 \text{ \AA}$  zu erkennen. Dieser Interferenz lassen

sich zwei höhere Ordnungen mit  $d = 3,37_5 \text{ \AA}$  und  $d = 1,671 \text{ \AA}$  zuzuordnen. Hieraus berechnet sich ein C-Schichtenebenenabstand von  $16,7 \text{ \AA}$ . Dies entspricht einer Aufweitung des Graphitgitters von  $1:5,01$  in Richtung der  $c$ -Achse, wenn man die berechnete Annahme macht, daß das Sechsecknetz der C-Atome in  $a$ - und  $b$ -Richtung unverändert geblieben ist. Dieser Wert stimmt befriedigend überein mit der in Tabelle 12 Spalte 6 aus dem spezifischen Gewicht berechneten Aufweitung.

## VII. Umsetzung von Graphit- $\text{FeCl}_3$ mit Graphit

Da die nichtausgewaschenen Produkte der 1. Stufe fast den gleichen  $\text{FeCl}_3$ -Dampfdruck zeigen wie reines  $\text{FeCl}_3$ , ist zu erwarten, daß bei längerem Erhitzen von Graphit- $\text{FeCl}_3$  mit Graphit das locker gebundene  $\text{FeCl}_3$  an den Graphit abgegeben werden kann. Die Versuche 1—4 in Tabelle 13 zeigen, daß bei hinreichendem Überschuß an Graphit- $\text{FeCl}_3$  der zugesetzte Graphit unterhalb  $300^\circ$  vollständig in die 1. Stufe umgewandelt werden kann.

Tabelle 13

Umsetzung von Graphit- $\text{FeCl}_3$  mit Graphit

Präparat	Mischprod. aus Graphit- $\text{FeCl}_3$		Graphit g	Teile $\text{FeCl}_3$ in 100 Teilen Mischprodukt gef.	Versuchstemp. $^\circ\text{C}$	Dauer in Tagen	Teile $\text{FeCl}_3$ in 100 Teilen ausgewaschenem Präparat		Röntgenbild zeigt Stufe
	g	enthält % $\text{FeCl}_3$					ber. f. den Fall keiner Umsetzg.	nach dem Erhitzen gef.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1,70	70,1	0,30	58,7	210	3	44,8	55,4	I
2	1,82	72,5	0,35	61,7	203	3	43,4	55,8	I
3	2,18	72,5	0,40	61,6	203	3	43,6	56,8	I
4	1,21	67,0	0,15	61,4	225	3	48,6	57,6	I
5	0,79	36,8	0,10	33,5	325	3	26,8	30,5	III
6	1,26	36,8	0,20	33,7	325	3	25,9	30,2	III
7	0,63	36,8	0,10	32,3	325	3	26,2	30,7	III
8	1,21	67,0	1,15	35,0	225	3	25,1	29,6	I, Graph. u. III (?)
9	1,02	60,8	0,90	32,0	278	9	28,6	31,5	I, Graph. u. III
10	0,98	59,3	0,60	38,0	299	9	34,2	37,1	
11	1,95	64,2	1,11	40,2	258	3	33,4	37,8	
12	1,21	67,0	0,70	41,7	225	3	32,1	37,1	
13	1,02	60,8	0,45	43,7	278	7	38,0	42,0	III u. Graph.
14	1,09	63,5	2,35	21,0	251	4	15,9	20,3	
15	0,61	34,5	0,30	24,1	351	8	20,1	20,1	

Zur Umsetzung wurden innige Gemische von Graphit- $\text{FeCl}_3$  und reinem Graphit mehrere Tage auf dieselbe Temperatur erhitzt, bei der auch das Graphit- $\text{FeCl}_3$ -Präparat ursprünglich hergestellt worden war. Der Verlauf der Umsetzung ließ sich aus dem Röntgebild und nach dem Auswaschen des Mischproduktes aus der Analyse erkennen. Die Spalten 2—4 der Tabelle 13 enthalten die angewandten Mengen Graphit- $\text{FeCl}_3$  und Graphit. In Spalte 5 findet sich der analytisch gefundene  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt des Gemisches. Für den Fall, daß keine Umsetzung erfolgt war, berechnet sich der in Spalte 8 angegebene  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt des ausgewaschenen Mischproduktes. Die gefundenen Werte bringt Spalte 9.

In gleicher Weise wie die 1. Stufe vermag die 3. Stufe das locker gebundene  $\text{FeCl}_3$  an Graphit abzugeben und diesen auch in die 3. Stufe zu überführen (Versuch 5—7). Dagegen gelang es nicht, selbst bei einer Versuchsdauer von 9 Tagen, aus der 1. Stufe und einer entsprechenden Menge Graphit unterhalb  $300^\circ$  eine einheitliche 3. Stufe herzustellen (Versuch 8—10). Im Reaktionsprodukt war röntgenographisch stets die 1. Stufe neben unverändertem Graphit zu erkennen. Bei Versuch 9 und 10 ließen sich nur sehr geringe Mengen  $\text{FeCl}_3$  mit Wasser auswaschen. Daher muß der größte Teil des vorher locker gebundenen  $\text{FeCl}_3$  der 1. Stufe nach dem Umsatz mit Graphit in diesem jetzt fest gebunden sein, wofür auch der fast unveränderte  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt des ausgewaschenen Produktes spricht, vgl. Spalte 5 und 9.

Nachdem durch diese Versuche bewiesen war, daß ein Umsatz zwischen Graphit- $\text{FeCl}_3$  und reinem Graphit stattfindet, wurde untersucht, ob aus Gemischen von 1. Stufe und Graphit, die insgesamt 40—44%  $\text{FeCl}_3$  ( $= 1 \text{ FeCl}_3 : 18\text{—}20 \text{ C-Atomen}$ ) enthalten, die 2. Stufe entsteht. Die Röntgenbilder zeigten jedoch wieder nur 1. Stufe, Graphit und, nicht sicher zu erkennen, 3. Stufe. Da auch bei den Versuchen 8—10 niemals ein der 2. Stufe entsprechendes Röntgenbild beobachtet wurde, folgt, daß die 1. Stufe unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht in die 2. Stufe übergehen kann.

Desgleichen war es auch nicht möglich, durch einen sehr großen Überschuß an Graphit die 1. oder 3. Stufe zu eisenchloridärmeren Stufen als der 3. Stufe abzubauen (Versuch 14 und 15).

### Zusammenfassung

1. Beim Erhitzen von wasserfreiem Eisenchlorid mit Graphit wird Eisenchlorid in das Graphitgitter aufgenommen. Bis  $309^\circ$  bilden sich Produkte, die in jeder Schichtenlücke des Graphits eine  $\text{FeCl}_3$ -Schicht (1. Stufe), zwischen  $309\text{—}409^\circ$  Produkte, die nur in jeder

dritten Schichtenlücke eine Eisenchloridschicht eingelagert enthalten (3. Stufe). Unter besonderen Bedingungen gelingt es auch,  $\text{FeCl}_3$  in nur jede zweite Schichtlücke einzulagern (2. Stufe).

2. Das  $\text{FeCl}_3$ :C-Atomverhältnis innerhalb jeder Stufe ist abhängig von der Herstellungstemperatur. Es erstreckt sich bei der 1. Stufe von 1:5,2 bis 1:9, bei der 3. Stufe von 1:23 bis 1:29.

3. Beim Behandeln mit Wasser, verdünnten Säuren oder organischen Lösungsmitteln wird ein Teil des eingelagerten Eisenchlorids an das Lösungsmittel abgegeben. Das  $\text{FeCl}_3$ :C-Atomverhältnis der ausgewaschenen Produkte beträgt bei der 1. Stufe 1:~10, bei der 2. Stufe 1:~20, bei der 3. Stufe 1:~31. Das nach dem Auswaschen im Graphitgitter verbleibende  $\text{FeCl}_3$  wird von verdünnten Säuren, Laugen oder Reduktionsmitteln nicht angegriffen.

4. Die Röntgenuntersuchung zeigt, daß die Sechseckebenen des Graphits erhalten geblieben sind. Der Abstand der Schichten ist dagegen von 3,35 Å auf 9,37 Å durch Einlagerung einer  $\text{FeCl}_3$ -Schicht vergrößert worden, wobei die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionenschicht in der Mitte der Schichtenlücke angenommen wird. Die Berechnung der Intensitäten der (00 $l$ )-Interferenzen gibt bei allen 3 Stufen die beobachteten Intensitätsverhältnisse richtig wieder.

In  $a$ - und  $b$ -Richtung besitzen das  $\text{FeCl}_3$ - und das C-Gitter keine gemeinsamen Identitätsperioden, wohl aber sind beide Gitter zueinander orientiert, und zwar verläuft die orthohexagonale  $a$ -Achse des Eisenchloridgitters parallel zur  $b$ -Achse des Graphitgitters und umgekehrt.

Das Absinken des Eisenchloridgehaltes innerhalb jeder Stufe beim Erhitzen oder Auswaschen bis auf einen Grenzwert deutet darauf hin, daß ein Teil des eingelagerten  $\text{FeCl}_3$  nur sehr locker gebunden ist. Mit dem Röntgenbefund in Einklang steht die Annahme, daß das Sechsecknetz der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen durch Austritt jedes zweiten  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions kontinuierlich in ein Dreiecknetz übergehen kann.

Die Bildungswärme von Graphit-Eisenchlorid 1. Stufe mit 1  $\text{FeCl}_3$ :10,5 C-Atome beträgt 2700 cal/g-Atom Graphit. Das über das Verhältnis 1  $\text{FeCl}_3$ :10,5 C-Atome eingelagerte  $\text{FeCl}_3$  zeigt fast die gleiche Sublimationswärme wie reines  $\text{FeCl}_3$ .

5. Magnetische Messungen ergeben, daß durch die Einlagerung von  $\text{FeCl}_3$  in das Graphitgitter das magnetische Moment des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions nicht verändert wird. Eine Atombindung oder koordinative Atombindung zwischen einzelnen C-Atomen und den  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen ist somit ausgeschlossen. Als Ursache für die Einlagerung wird eine

Wechselwirkung der Elektronen des Graphits mit den  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen angenommen, die aber nicht zu einer Beeinflussung des Elektronenspins der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen führt. Die Bindung wird verglichen mit der Polarisation in einem Anlagerungskomplex, wobei die C-Schicht-ebenen mittels der Leitungselektronen an die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen gebunden sind.

6. Versuche, andere Halogenide wie  $\text{AsJ}_3$ ,  $\text{SbJ}_3$ ,  $\text{BiJ}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$  u. a. in das Graphitgitter einzulagern, waren erfolglos. Nur mit  $\text{SbCl}_3$  scheinen sich instabile Einlagerungsverbindungen zu bilden.

7. Graphit-Eisenchlorid reagiert mit flüssigem  $\text{NH}_3$  und bildet bei etwa  $0^\circ$  ein Hexammin.

Herrn Prof. Dr. A. SCHLEEDE danken wir für die Bereitstellung von Institutsmitteln zur Durchführung dieser Arbeit.

***Berlin-Charlottenburg, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.***

Bei der Redaktion eingegangen am 9. August 1940.

Zur Kenntnis der Borsäuren und borsauen Alkalisalze. X.

**Der Kernit (Rasorit)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$** VON HEINRICH MENZEL UND HANS SCHULZ<sup>1)</sup>

Mit 39 Abbildungen im Text

IN MEMORIAM! Am 10. Januar 1939 ist mein langjähriger Mitarbeiter Dr.-Ing. HANS SCHULZ einem schweren, Jahre hindurch tapfer und geduldig getragenen Leiden erlegen. Vielen körperlichen Nöten zum Trotz und nicht ohne Vorahnung seines unentrinnbaren Schicksals hat er in hingebender Sorgfalt, eindringendem Verständnis und vorbildlicher Gründlichkeit und mit schönem Erfolg seine Doktorarbeit durchgeführt, dabei deren kristallographischen Teil weitgehend selbständig bearbeitet und noch in zwei folgenden Assistentenjahren ungeachtet der unaufhaltsamen Verschlimmerung seines Zustandes etliche, an die Dissertation anknüpfende Probleme weiter verfolgt, bis ihn sein tragisches Geschick von hinnen rief. So mag die nachstehende, durch äußere Umstände hinausgezögerte Veröffentlichung unserer gemeinsamen Studien am Kernitproblem zugleich ein Gedenkblatt auf den früh vollendeten jungen Forscher und untadeligen Menschen sein!

H. M.

In der vorangegangenen Abhandlung dieser Reihe<sup>2)</sup> (Das System  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ ) wurde mit Nachdruck darauf hingewiesen, daß im Zersetzungsverlauf des Biborat-10-Hydrates<sup>3)</sup> oder -5-Hydrates gegen den Dampfraum keine 4-Hydratstufe durchschritten wird, wie auch bis da kein 4-Hydrat als Bodenkörper wäßriger Natriumbiboratlösung, selbst über 100° hinaus, angetroffen werden konnte. Diese negativen Befunde waren um so bemerkenswerter, als schon damals im Kernit (Rasorit) ein wohldefiniertes 4-Hydrat als natürliches Mineralvorkommen erkannt war. Dieses zuvor gänzlich unbekannte Mineral ist

<sup>1)</sup> D 88 H. SCHULZ, 1936.

<sup>2)</sup> Nr. IX: H. MENZEL, H. SCHULZ, L. SIEG u. M. VOIGT, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 1.

<sup>3)</sup> Nach den neuen Nomenklaturrichtsätzen der Intern. Union f. Chemie [Ber. dtsch. chem. Ges. **73** (1940) A, 53] als „Tetraborat“ zu bezeichnen; lediglich wegen des Zusammenhanges mit Abhdlg. IX dieser Reihe wird die alte Benennung Biborat hier noch beibehalten.

1925 in der Mohawewüste, Kern County, Californien (und seither noch nirgend anderswo!) entdeckt worden, dort aber nicht als mineralogische Rarität, sondern in ungeahnt ausgedehnten Lagern, die alsbald erschlossen und (seit 1926) ausgebeutet wurden. Als neuartiger Rohstoff hat der Kernit rasch Eingang in die amerikanische und europäische Boraxindustrie gefunden und in wenigen Jahren die zuvorigen Boraxrohstoffe — Calciumborate wie Priceit (Pandemit,  $4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ ) und Colemanit ( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) und Natron-Kalk-Borate, wie Boronatrokalzit, Ulexit ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ), in der Technik Borkalke oder Borerze genannt, immer mehr in den Hintergrund gedrängt. Und in den folgenden Jahren wurde in der ganzen Welt fast aller Borax, wo nicht aus natürlichem Borax selbst oder aus boraxhaltigen Wässern, nur noch aus Kernit als beherrschendem Rohstoff gewonnen.

Abgesehen von dieser rasch errungenen großen technischen Bedeutung erweckte das wundervoll kristallisierende, morphologisch höchst eigenartige Mineral sogleich nach seiner Entdeckung größtes Interesse in mineralogischer und geologischer Hinsicht; um seine grundlegende und umfassende Untersuchung hat sich W. T. SCHALLER<sup>1)</sup>, Geological Survey U. S. A., Washington, verdient gemacht.

Die größte Überraschung hat das spät entdeckte Mineral jedoch dem Chemiker bereitet. Denn dieses sonderbare Hydratindividuum paßt — besser gesagt: paßte — zunächst absolut nicht hinein in das immerhin gründlich erforschte System Natriumbiborat-Wasser. Es war noch keinem Forscher je im Laboratorium begegnet, es ließ zu den anderen bekannten Biborathydraten keinerlei genetische Beziehungen erkennen und stellte allen Versuchen seiner planmäßigen künstlichen Darstellung ganz ungeahnte Schwierigkeiten in den Weg.

Diese Sachverhalte haben wir in Dresden um so stärker empfunden, als wir uns schon seit langer Zeit um die Aufklärung des  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ -Systems<sup>2)</sup> bemühten. Durch die Freundlichkeit von Herrn Ing. H. STOCKMANN, der dem einen von uns (M.) schon 1928, als die ersten Kernitlieferungen an die deutschen Boraxfabriken gelangten, Rohstoffproben zugänglich machte, wurden wir mit dem neuen Mineral frühzeitig bekannt; etliche Jahre später setzten unsere im folgenden berichteten Untersuchungen<sup>3)</sup> ein.

<sup>1)</sup> W. T. SCHALLER, Am. Mineral. **12** (1927), 24; U. S. A. Geolog. Survey, Prof. Paper **158** (1930), 137.

<sup>2)</sup> H. MENZEL, H. SCHULZ, L. SIEG u. M. VOIGT, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 1.

<sup>3)</sup> Kurze vorläufige Mitteilungen von Teilergebnissen finden sich: Naturwiss. **23** (1935), 832; Angew. Chem. **48** (1935), 705; **49** (1936), 230; **50** (1937), 580.

## I. Zur Geologie, Morphologie und Technologie des Kernits

Zunächst einige Angaben über die geologischen Verhältnisse der Kernitlagerstätten auf Grund amerikanischer Mitteilungen<sup>1)</sup>.

Der an Boratvorkommen reiche Kramerdistrikt liegt im westlichen Teile der Mohawewüste, im Südosten der Kern County, Kalifornien, halbwegs zwischen Barstow und Mojave, nordwestlich des Ortes Kramer. Während Ulexit und Colemanit über das ganze Kramergebiet verstreut auftreten, sind Natriumborate nur auf dessen zentralen und östlichen Bezirk beschränkt; und von den drei dort betriebenen Gruben liefern nur zwei, der Pacific Coast Borax Co gehörende, die Bakermine und die Westernmine, von denen letztere seit Jahren still liegt, neben Borax vor allem Kernit.

Die ausgedehnten Borax- und Kernitmassen liegen — 300—900 Fuß unter Tag — in tertiäre (miozäne) Sedimente eingebettet, die vorwiegend aus grau-grünen Tonen und Schiefern mit Zwischenlagen von Arkosesandstein und vulkanischen Tuffen bestehen, und sind reichlich von Ton durchzogen. Über den boratführenden Schichten lagern boratfreie sandige Tone, wiederum mit Einschaltungen von Arkosesandstein und vulkanischen Aschen, von wechselnder Mächtigkeit; auf diese folgen bis zum Wüstenboden beträchtliche alluviale Aufschüttungen. Nirgends treten die Boratvorkommen selbst zutage, sie können daher nur im Grubenbetrieb erschlossen werden. Im Liegenden der Boratlager wechseln boratfreie Tone und Schiefer mit Tuffen, Laven, Arkosesandstein, Quarziten, Kalken und anderen Sedimenten ab; unter diesen ist endlich ein Massiv jüngeren, wahrscheinlich jurassischen Granits festgestellt worden.

Nach Angaben der amerikanischen Literatur treten in beiden Gruben Borax und Kernit entweder enger durchmischt oder wechselnd in parallelen Schichten oder auch in umfangreichen Massen für sich auf. In den rings angrenzenden, Ulexit enthaltenden Zonen, finden sich bis zu einiger Entfernung noch kleine Boraxnester eingestreut; im Hangenden der Natriumboratschichten tritt weiterhin Colemanit auf, der lange vor Entdeckung des Kernits bereits an vielen anderen Stellen des Kramerdistriktes in größtem Umfang abgebaut wurde. Über die ungefähren durchschnittlichen Mengenanteile von Kernit und Borax liegen noch keine sicheren Feststellungen vor, wahrscheinlich überwiegt der Borax. Als unmittelbare Begleiter beider Natriumborate sind zu nennen: kleinere Nester von Tinkalkonit  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in kreidig-loser Beschaffenheit (wobei vorerst unerörtert bleiben soll, ob dieser primären Ursprungs ist oder sich erst sekundär seit Erschließung der Gruben gebildet hat!), wenig Calcit, stellenweise Realgar und Stibnit und endlich das von W. T. SCHALLER zunächst als Kramerit be-

<sup>1)</sup> H. S. GALE, Borate deposits near Kramer, Calif., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Trans. **73** (1926), 449. — L. F. NOBLE, Borate deposits in the Kramer District, Kern County, Calif.; N. S. Geolog. Survey Bull. **785** (1926), 45. — W. T. SCHALLER, Borate minerals from the Kramer District, Mohave Desert, Calif. U. S. Geolog. Survey Prof. Paper **158** (1930), 137. — W. T. SCHALLER, in: Mineral resources of the region around Boulder Dam, U. S. Geolog. Survey Bull. **871** (1936), 99. — W. T. SCHALLER, Borax and Borates, Ind. Minerals Rocks **1937**, 149. — Weitere Literatur ist in letztgenannten Arbeiten aufgeführt.

schriebene, aber vorher schon von A. S. EAKLE<sup>1)</sup> als Probertit bezeichnete Mineral  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Andere Salze, wie Chloride, Carbonate oder Sulfate von Na, K und Ca, also die Hauptbestandteile der seit langem und noch gegenwärtig auf Borax ausgebeuteten Salzsteppen und Boraxseen in Kalifornien und Nevada, fehlen in den Kernitlagern vollständig! Von ähnlicher Bedeutung für die später anzuschneidende Frage nach dem Ursprung des Kernits sind die Feststellungen SCHALLERS, daß überall dort, wo reichlich Kernit ansteht, die Sedimente stark verworfen und gestört sind; wo aber Borax allein und ohne Kernit auftritt, wie im Nordteil der Bakermine oder erst recht in der keinen Kernit anscheidenden Suckowmine, zeigen sich die Ablagerungen ziemlich ungestört oder gar sehr regelmäßig.

Bei Gelegenheit von Quellbohrungen im Dienste der Pacific Coast Borax Co ist im Kramerdistrikt 1925 unter einem noch unerschlossenen und als Reserve betrachteten Colemanitlager das ausgedehnte Vorkommen von Borax und dem bis da unbekannten Mineral  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entdeckt und letzteres nach seinem Entdecker, CLARENCE M. RASOR als „Rasorit“ bezeichnet, aber nicht in der Literatur beschrieben worden. Später, nach Untersuchung der Lagerstätte durch die Geological Survey, Washington, wurde das Mineral von H. S. GALE<sup>2)</sup> und W. T. SCHALLER<sup>3)</sup> offiziell unter dem Namen „Kernit“ (nach seinem Vorkommen in Kern County, Calif.) eingeführt und damit die ursprüngliche, obschon angemessenere Benennung „Rasorit“ überholt<sup>4)</sup>.

Weiterhin eine kurze morphologische Beschreibung des Minerals Kernit, von dem in der deutschen Literatur<sup>5)</sup> bisher nur sehr wenig bekannt geworden ist.

Innerhalb seiner Lagerstätte findet sich der Kernit größtenteils spaltflächig-dichtfaserig in Schichten, Bändern und Gängen vor, zum Teil aber auch in Kristallindividuen bis zu ansehnlichen Formaten von mehreren Metern Durchmesser. Nach solchen, allerdings schlecht ausgebildeten Kristallriesen und nach Spaltstücken war der Kernit von W. T. SCHALLER<sup>3)</sup> in einer ersten vorläufigen Mitteilung als rhombisch angesprochen worden. Nachdem sich aber später sowohl in den großen Kristallen wie in den begleitenden Tinkalmassen wohl-

<sup>1)</sup> A. S. EAKLE, Probertite, a new borate. Am. Mineral. **14** (1929), 427.

<sup>2)</sup> H. S. GALE, A new Borate Mineral, Engng. Min. J. **123** (1927), 10.

<sup>3)</sup> W. T. SCHALLER, Am. Mineral. **12** (1927), 24, U. S. A. Geolog. Survey, Prof. Paper **158** (1930), 137.

<sup>4)</sup> Betreffs der Namengebung vgl. H. S. GALE unter <sup>2)</sup>; L. A. PALMER, Kernite or Rasorite? Engng. Min. J. **123** (1927) 494; Concerning Rasorite, ebenda **125** (1928), 207. — H. S. GALE, Naming the new Borate Mineral, ebenda **125** (1928), 702.

<sup>5)</sup> Kurze Erwähnung in: KLOCKMANN-RAMDOHR, Lehrb. d. Mineralogie, 11. Aufl. 1936, Stuttgart. — C. HINTZE, Handb. d. Mineralogie, Erg.-Bd. Berlin 1933. — SCHMIDT-BAIER, Lehrb. d. Mineralogie. Berlin 1935. — LINCK-JUNG, Grundriß der Mineralogie und Petrographie. Jena 1935.

gestaltete kleine Kristalle eingebettet fanden, konnten diese endgültig als monoklin erkannt<sup>1)</sup> und konnte an ihnen die kristallographische Charakteristik des Kernits festgelegt werden:

Verhältnis der Achsenabschnitte  $a : b : c = 1,5230 : 1 : 1,6989$ ; schiefer Achsenwinkel  $\beta = 108^\circ 52'$ . Wichtigste Flächenformen unter der durch Lösungsfiguren auf (100) und  $(\bar{1}00)$  gestützten Annahme, daß der Kernit der monoklin-prismatischen Klasse angehört: erstes Pinakoid (Orthopinakoid)  $a \{100\}$ , Prisma erster Stellung (Klinodoma)  $e \{011\}$  und, ganz schmal, drittes Pinakoid (Basis)  $c \{001\}$ . Oft tritt noch das Pinakoid zweiter Stellung (negatives Orthodoma)  $D \{\bar{1}01\}$  hinzu; daneben sind eine große Zahl schmaler, oft linienförmiger Flächen derselben beiden Zonen  $[100]$  und  $[010]$  ausgebildet; jedenfalls kommen  $\{h k 0\}$ - und  $\{h k l\}$ -Flächen nicht vor, vgl. Abb. 1.

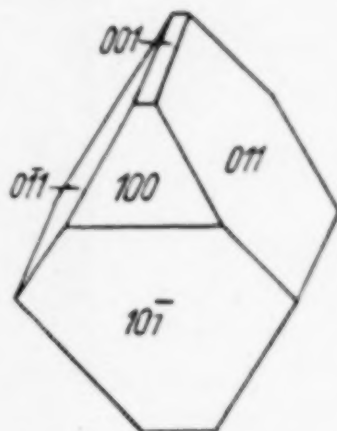


Abb. 1. Tracht eines natürlichen Kernitkristalls

(nach W. T. SCHALLER)

Zwei schöne Kernitstufen aus unserem Besitz zeigen Abb. 2 und 3, an letzterer sind Anwüchse des kreidigen Tinkalkonits zu erkennen.

Das hervorstechendste Kennzeichen des Kernits (Härte  $\sim 2,5$ ; Dichte  $\sim 1,908$ ) ist seine ungewöhnlich ausgeprägte Spaltbarkeit nach zwei Richtungen, und zwar parallel  $\{001\}$  (Basis) und  $\{100\}$

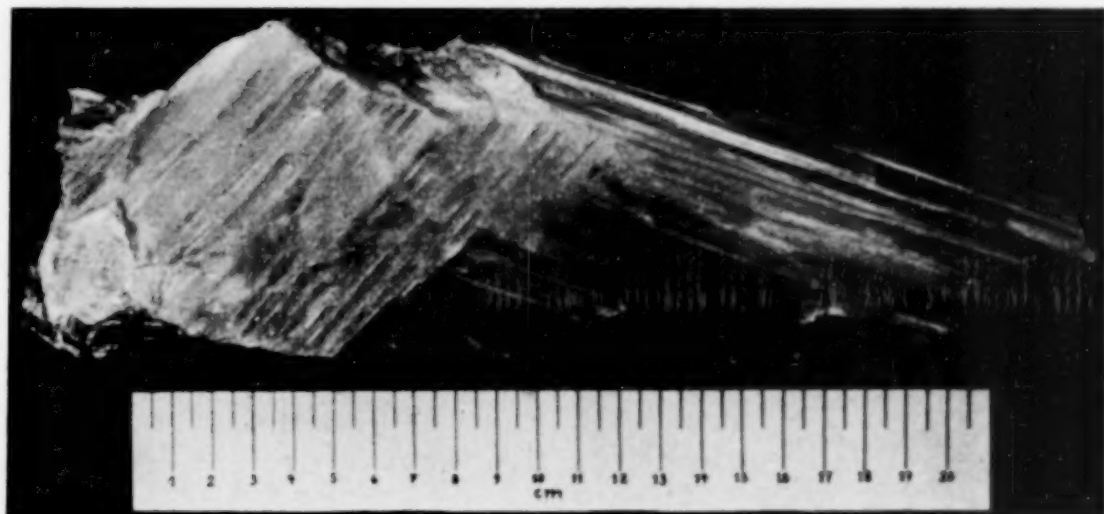


Abb. 2. Kernit. Kramerdistrikt, Kern County, Kalifornien

(Orthopinakoid) und eine merkliche nach  $D \{\bar{1}01\}$ . Diese ungemein vollkommene Spaltbarkeit nach zwei Flächen bringt es mit sich, daß man von einem Kernitstück mit dem Messer unschwer die dünnsten Platten und Faserspäne abheben kann, daß sich ein Span des Minerals beim Zerreiben oder Zerdrücken ziehharmonika- oder staketenartig in

<sup>1)</sup> W. T. SCHALLER, U. S. A. Geolog. Survey, Prof. Paper 158 (1930), 137.



Abb. 3. Kernit mit Auswuchs von Tinkalkonit. Kern County, Kalifornien



Abb. 4a

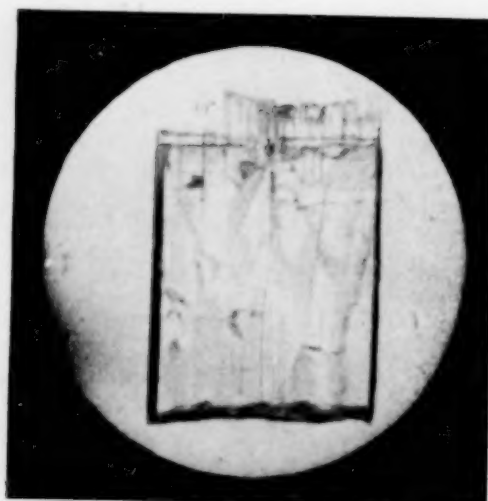


Abb. 4b

Späne von Kernit

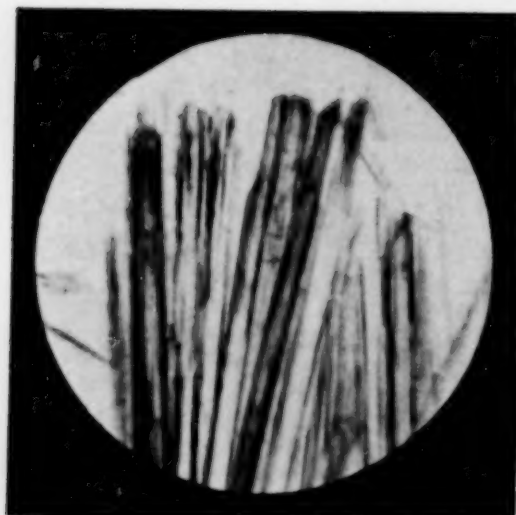


Abb. 5a



Abb. 5b

Kernit-späne zerdrückt

ein Bündel feinster Fasern aufteilt. Abb. 4a, b und 5a, b zeigen solche Kernitstücke vor und nach dem Zerdrücken. Dieses Spaltphänomen ist uns bei unseren synthetischen Versuchen als bequemste und sicherste Identifizierungsprobe auf künstlichen Kernit bestens zustatten gekommen. Beim Zermörsern des Kernits erhält man alles andere als ein homogenes, isodimensionales Pulver, vielmehr einen lockeren Filz feinster Nadelchen, die als scheinbares (Schütt-)volumen den vielfachen Raum des ursprünglichen kompakten Stückes einnehmen, vgl. Abb. 6, wo gleiche Gewichtsmengen des derben und gepulverten Materials aufgenommen worden sind. Unter dem Mikroskop läßt solch feinst zerriebener Kernit noch deutlich die anisodimensionale, nahezu völlig von nur einer Dimension beherrschte Gestalt der Partikeln erkennen; jede dieser ist in der Längsrichtung von Spaltflächen, also von unverletzten Kristallflächen, und nur an beiden Enden von unregelmäßigen Bruchflächen begrenzt. Diese selbst nach intensiver Vermahlung noch verbleibende Gestalt der Kerniteilchen wirkt sich, wie wir erkannten, stark in seinem chemischen Verhalten aus.

Die tieferen strukturellen Ursachen dieser Faserspaltbarkeit sind noch nicht streng ermittelt worden; die Strukturanalyse des Kernits ist erst bis zur Elementarzelle gediehen, die nicht weniger als 4 Moleküle  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in sich birgt, also noch nichts über die Punktlagen selbst aussagt. Von einer unterschiedlichen Aufstellung des Kristalls und einer daraus entspringenden abweichenden Indizierung der Kanten abgesehen, stimmen die Abmessungen der Elementarzelle nach J. GARRIDO<sup>1)</sup> und nach W. MINDER<sup>2)</sup> nahezu überein. Deren längste Kante ( $c_0 = 15,52 \text{ \AA}$ , gegenüber  $a_0 = 6,96 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 9,14 \text{ \AA}$  nach W. MINDER) liegt jedenfalls nicht in Richtung der extremen Spaltbarkeit. Wie aber in Kristallen mit flächenhafter Spaltbarkeit Schichtengitter vorliegen, wobei innerhalb jeder Schichtebene geringere

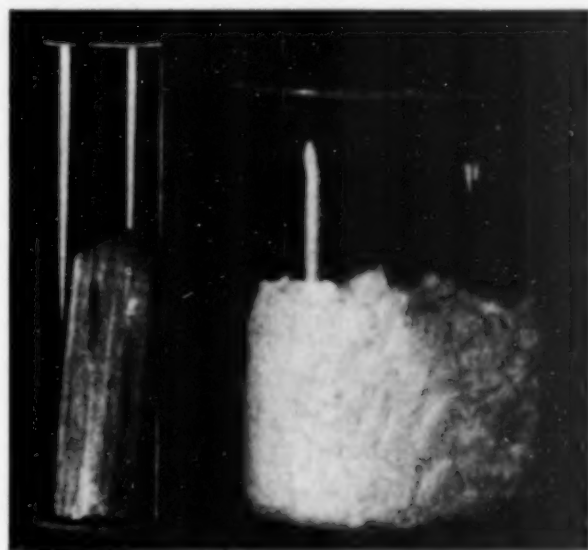
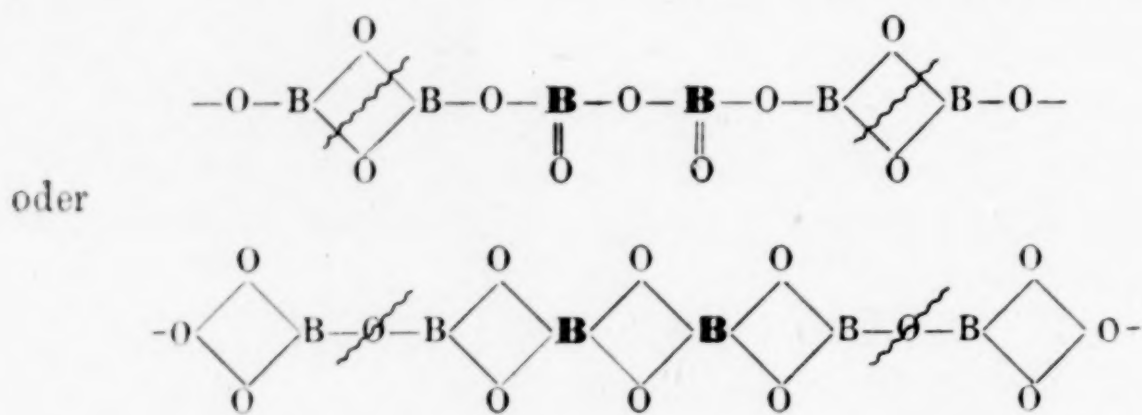


Abb. 6. Kernit, gleiche Mengen in kompaktem und gepulvertem Zustand

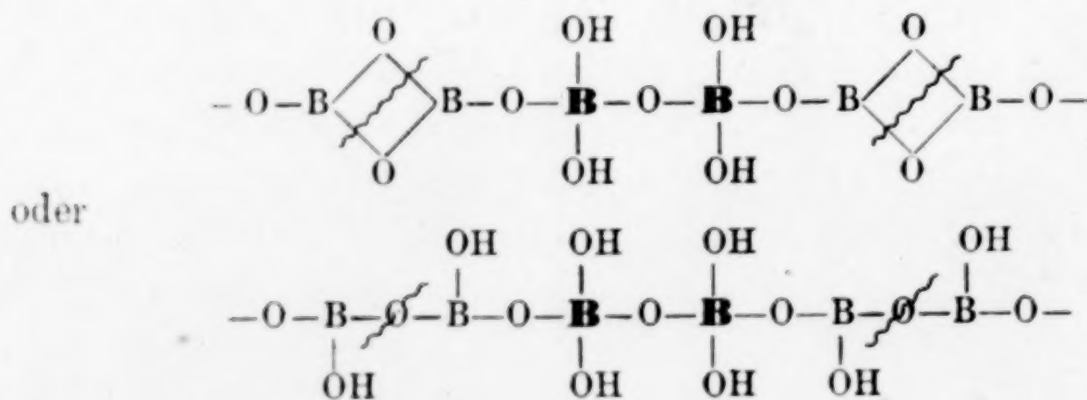
<sup>1)</sup> J. GARRIDO, Z. Kryst., Abt. A 82 (1932), 468; An. Soc. Esp. Fis. Qim. 30 (1932), 91.

<sup>2)</sup> W. MINDER, Z. Kryst., Abt. A 92 (1935), 301.

Gitterpunktabstände und damit stärkere Bindekräfte herrschen als zwischen den Schichtebenen — erinnert sei an die Strukturanalyse der Borsäure durch W. H. ZACHARIASEN<sup>1)</sup>, wo aus dem Elementarkörper mit  $a_0 = 7,04 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 7,04 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 6,56 \text{ \AA}$  bei 4 Mol  $\text{H}_3\text{BO}_3$  in der Zelle die blättrige Spaltbarkeit ebenfalls noch nicht hervorgeht, hingegen aus den einzelnen Punktlagen! —, so muß entsprechend im Kernitkristall eine Kettenstruktur in der Spaltrichtung der  $b$ -Achse erwartet werden. Diese Ketten sind notwendig in engeren Abständen mit Gitterpunkten besetzt, als diese in den anderen Richtungen aufeinanderfolgen. Nachdem bereits in einem anderen Borat [Calciummetaborat  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ <sup>2)</sup>] unendliche Ketten von  $\text{BO}_3$ -Dreiecken festgestellt worden sind, drängt sich die Vorstellung auf, daß entsprechende B-O-Ketten die Kernitstruktur beherrschen, etwa:



ohne Berücksichtigung des im Anion gebundenen Wassers; oder unter Einbezug von Wasser etwa:



In dieser an frühere Formulierungen<sup>3)</sup> des einen von uns (M.) anknüpfenden Darstellung bedeuten die fettgedruckten, unter Elek-

<sup>1)</sup> W. H. ZACHARIASEN, J. Amer. Phys. Soc. 1934, 327; Z. Kryst., Abt. A 88 (1934), 150.

<sup>2)</sup> W. H. ZACHARIASEN u. G. E. ZIEGLER, Z. Kryst., Abt. A 83 (1932), 354, vgl. auch „Strukturbericht“ Bd. II, S. 51, 405. Leipzig 1937.

<sup>3)</sup> H. MENZEL, Z. anorg. allg. Chem. 166 (1927), 93f.

tronenaufnahme koordinativ vierzähligen Boratome die Sitze der Anionenladungen; die geschlängelt eingezeichneten Zäsuren deuten die der rationellen chemischen Formel entsprechenden  $\text{B}_4\text{O}_7$ -Perioden an.

Eine Bestätigung solcher aus der Spaltbarkeit postulierter unendlicher Ketten, an denen unter Umständen Wasserstoff- und Hydroxylbindungen beteiligt sind, bleibt der noch ausstehenden vollständigen Strukturanalyse des Kernits vorbehalten; jüngere ramanspektroskopische Untersuchungen von J. H. HIBBEN<sup>1)</sup> am Kernit haben zur Strukturfrage nicht wesentlich beigetragen.

Endlich einige kurze Angaben über die technische Verarbeitung des Kernits auf Borax, über die — außer in Patentschriften — in der technologischen Literatur bis heute nur wenig zu erfahren ist.

Während früher die Borkalke im Druckkessel mit Soda-Bicarbonatlösung aufgeschlossen und die Reaktionssysteme vom Kalkschlamm abfiltriert und zur Kristallisation gebracht werden mußten, läuft die Kernitaufbereitung auf ein Auslaugen und Umkristallisieren hinaus, letzten Endes also auf eine Hydratisierung des Tetrahydrates zum Dekahydrat, die, wenn reiner Kernit zugrunde gelegt, mit einer scheinbaren Ausbeute von etwa 140% (!) verbunden wäre. Das gemahlene Rohmaterial wird heiß, wohl auch teilweise im Druckkessel gelöst, vom Tonschlamm, dem reichlich anhängenden Muttergestein abfiltriert. Die Preßlaugen werden mit Rücksicht auf färbende organische Reste durch Oxydationsmittel geläutert und der Kristallisation überlassen, woraufhin dann die Mutterlaugen verdünnt als Löselaugen in den Kreislauf zurückgeschickt werden. An sich wird zum Löseprozeß nur Wasser gebraucht; praktisch versieht man dies mit geringen Zusätzen, um auch begleitende schwer lösliche Borate im Rohkernit vollständiger auszunutzen, um den Schlamm besser filtrierbar zu machen und vor allem auch, um anschließend günstigere äußere Kristallisationsbedingungen für den Borax einzuhalten.

In den ersten Jahren wurde der geförderte und nur vorzerkleinerte Rohkernit, mehr oder weniger mit Tinkal und Tinkalkonit durchsetzt, unmittelbar und mit einem ungefähren Reinkernitgehalt von 70—75% nach Europa ausgeführt. Nachdem in späterer Zeit immer tinkalreichere Schichten erschlossen wurden, ging man dazu über, das geförderte Gestein bereits auf den Gruben selbst vorzukalziniieren. Das hat weniger den Zweck, den Wassergehalt stark herabzusetzen und damit die Frachten zu verbilligen! Mit dem Abrösten soll vielmehr organische Substanz zerstört, sollen die tonigen Begleitstoffe so weit verändert werden, daß sie sich größtenteils bereits durch Windsichtung ausblasen lassen, daß ihr Rest aber hernach bequemer filtrierbar ist als im unzerstörten Zustand. Neuerdings wird sogar an feiner aufgemahlenem Rohmaterial die Hauptmenge des etwas eisenhaltigen Tones durch Magnetscheidung abgetrennt, woraufhin man sich dann mit schwächerem Kalzinieren begnügen kann. Mit solcher Vor-

<sup>1)</sup> J. H. HIBBEN, Amer. J. Sci. [5] 35 A (1938), 113.

behandlung steigt der scheinbare Reinkernitgehalt des ursprünglichen Gesteins von 75% oder meist weniger auf etwa 82—86% im „Rohkonzentrat“ an, ungefähr einem Bruttowassergehalt von 5 Mol oder weniger auf 1  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  neben Tonresten oder einem Anhydritgehalt wie in Systemen aus  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  mit 6—7  $\text{H}_2\text{O}$  entsprechend.

Solches „Rohkonzentrat“ ist ein unansehnliches, schmutzigenfarbened, körniges Gut; nur wenige Kernitsplitterchen lassen den Ursprung erkennen. Im wesentlichen sind Tinkal und Kernit durch die Vorbehandlung zu 5-Hydrat bzw. wasserärmeren amorphen Phasen zerstört worden; in den Pulverdiagrammen konnten wir nurmehr die Interferenzen des 5-Hydrates feststellen.

Nur kurz sei gestreift, daß man heute vielfach bemüht ist, in technische Versätze, etwa für Gläser oder Emails, statt des bisher verwandten Borax direkt Rohkernit oder Rohkonzentrat einzuführen; auf diese wirtschaftlich einleuchtenden, technisch aber noch umstrittenen Maßnahmen kann hier nicht näher eingegangen werden<sup>1)</sup>.

## II. Die Auf- und Entwässerungsvorgänge am Kernit

Nach seinem chemischen Verhalten ist der Kernit von anderer Seite bis heute noch nicht näher studiert worden, während er in anderer Hinsicht — kristallographische Untersuchung durch W. T. SCHALLER<sup>2)</sup>, Strukturermittlung durch J. GARRIDO<sup>3)</sup> und durch W. MINDER<sup>4)</sup>, Charakterisierung seines Kristallwassers durch H. J. EMELEUS<sup>5)</sup> und Mitarbeiter und durch E. H. RIESENFELD<sup>6)</sup> — schon eingehender beschrieben wurde. Zumindest hätte es die Chemiker seines Ursprungslandes verlocken sollen, den Beziehungen des Kernits zu den anderen Biborathydraten nachzugehen. Den Entwässerungsvorgang haben lediglich französische Forscher, L. HACKSPILL und A. P. KIEFFER<sup>7)</sup> nach einer obendrein prinzipiell anfechtbaren Methodik verfolgt mit dem nahezu paradoxen Ergebnis, daß sich hierbei das 4-Hydrat wie ein stöchiometrisch entsprechendes Gemisch von 10-, 5- und 2-Hydrat verhielte, was durch unsere Versuche, vgl. unten, in keiner Weise bestätigt werden konnte.

<sup>1)</sup> Auf Zitierung der technischen Literatur und der die Kernitverarbeitung betreffenden Patente sowie auf wirtschaftliche Angaben muß aus Raumgründen verzichtet werden.

<sup>2)</sup> W. T. SCHALLER, Amer. Mineral. **12** (1927), 24; U. S. A. Geolog. Survey, Prof. Paper **158** (1930), 137.

<sup>3)</sup> J. GARRIDO, Z. Kryst., Abt. A **82** (1932), 468; An. Soc. Esp. Fis. Quim. **30** (1932), 91.

<sup>4)</sup> W. MINDER, Z. Kryst., Abt. A **92** (1935), 301.

<sup>5)</sup> H. J. EMELEUS, F. W. JAMES, A. KING, T. G. PEARSON, R. H. PURCELL u. H. V. A. BRISCOE, J. chem. Soc. [London] **1934** II, 1207.

<sup>6)</sup> E. H. RIESENFELD u. M. TOBIANK, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934), 1659; **68** (1935), 1962.

<sup>7)</sup> L. HACKSPILL u. A. P. KIEFFER, Chim. et Ind. **25** (1931), 520.

Die Sonderstellung des Kernits geht aus einer Übersicht über die im Dresdner Institut festgestellten Gleichgewichtsverhältnisse<sup>1)</sup> im System  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$  hervor:

Kristallines Biborat-10-hydrat schlägt, wenn zuvor ein wenig angetempert („angeschmort“), bei der tensimetrischen Analyse den von uns früher so bezeichneten „stabilen“ Abbauweg ein; d. h., es wird reversibel zu kristallinem 5-Hydrat abgebaut, dieses 5-Hydrat wiederum reversibel zu einem amorphen 2-Hydrat, und dieses 2-Hydrat reversibel zu amorphem Monohydrat und weiter zu amorphem Anhydrid, welches erst bei ziemlich hoher Temperatur langsam dem kristallinen Zustand zustrebt. Ein frisch umkristallisiertes, nicht angeschmortes 10-Hydrat wird andererseits direkt, ohne die 5-Hydratstufe zu passieren, zu amorphem 2-Hydrat entwässert („instabiler Abbau“!), aber irreversibel! Denn die Wasserdampfaufnahme an solchem Dihydrat führt nunmehr über kristallines 5-Hydrat zum 10-Hydrat, biegt also in die Richtung der „stabilen“, reversiblen Gleichgewichte ein. Diese Verhältnisse werden durch das schematische Bild, Abb. 7 veranschaulicht; die Pulverdiagramme<sup>2)</sup> der genannten kristallinen Phasen sind in üblicher Weise in Abb. 8 a, b, c (S. 168) wiedergegeben.

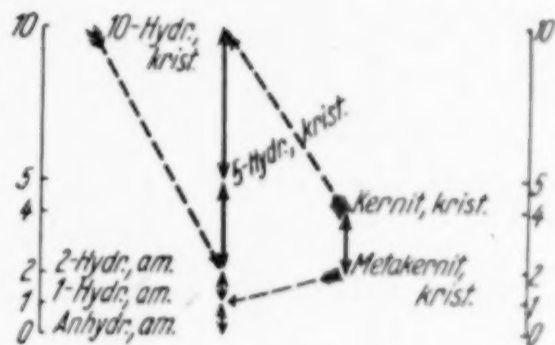


Abb. 7.

Ent- und Anwässerungsvorgänge  
im System  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$

Jedenfalls tritt in keiner der erkannten Reaktionsfolgen der Kernit als Zwischenstufe auf, ebensowenig wie man ihn bisher als Bodenkörper wäßriger Lösung hat fassen können.

Alle folgenden Untersuchungen sind an feinst zerriebenem, ausgesucht reinem Material, gewonnen durch Ausspalten aus wasserklaren Kernitstücken, durchgeführt worden.

Analysenbeispiel:	$\text{Na}_2\text{O}$		$\text{B}_2\text{O}_3$		$\text{H}_2\text{O}$	
	%	Mol	%	Mol	%	Mol
Gef.	22,62		50,85		26,53	
		1	:	2,002	:	4,036
Ber.	22,68		50,96		26,36	
		1	:	2	:	4

Bei Zimmertemperatur ( $20^\circ$ ) lösen sich größere Kernitspaltstücke verhältnismäßig langsam, löst sich feinzerriebenes Material jedoch mit merklicher Geschwindigkeit in Wasser auf. Aber während noch die

<sup>1)</sup> H. MENZEL, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 1.

<sup>2)</sup> Aufgenommen wie alle folgenden Röntgendiagramme im Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Dresden (Prof. G. WIEDMANN) in dankenswerter Weise durch die Herren Dr. Dr. KLÖTZER, FREYER und SCHMIDT.

Konzentration der Lösung im Steigen ist, also noch ehe der Grenzwert der Kernitsättigung erreicht ist, kristallisiert spontan 10-Hydrat aus, und der Gehalt der Lösung sinkt allmählich auf den Löslichkeitswert

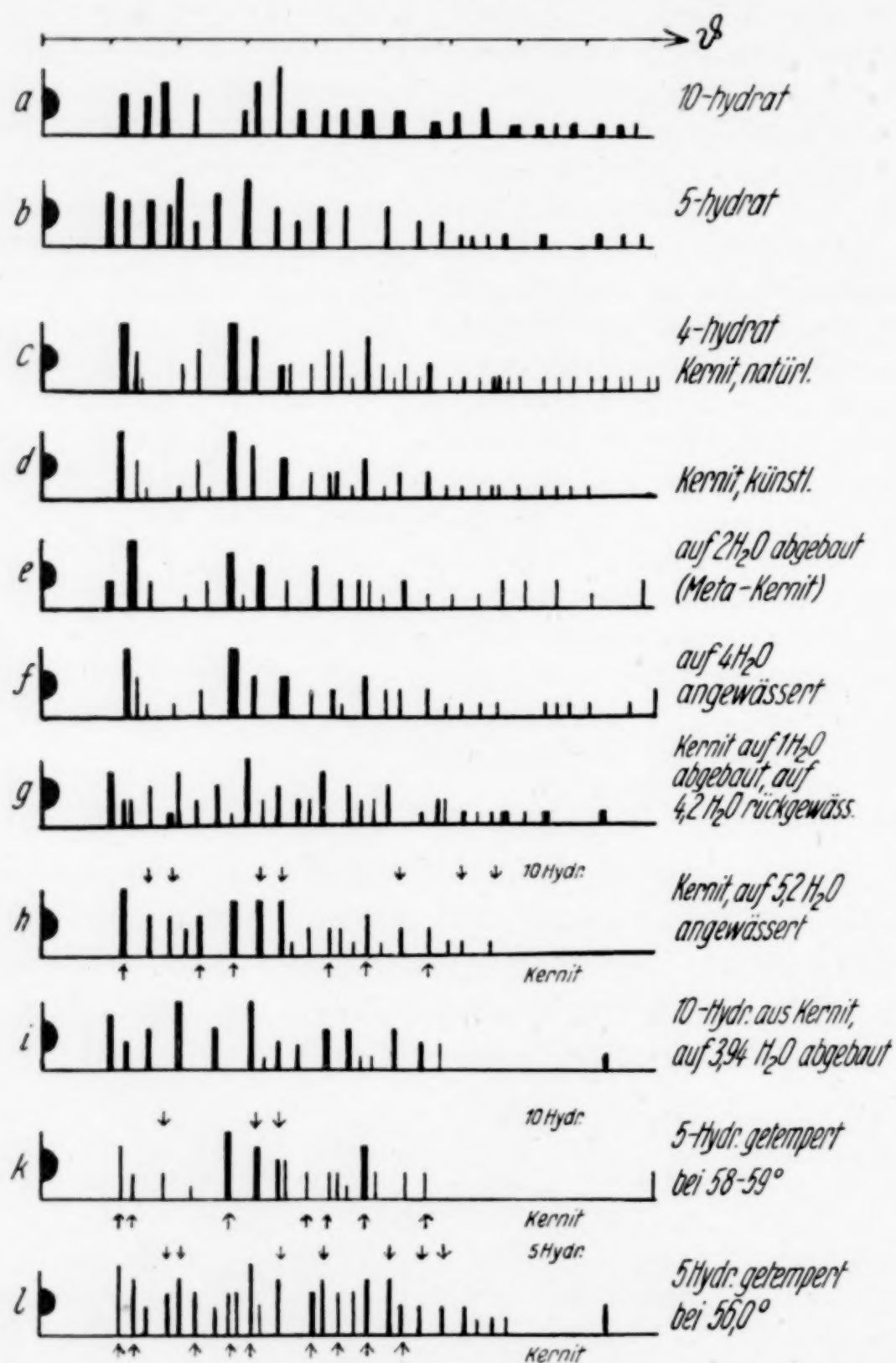


Abb. 8. Debyeogramme von Bodenkörpern im System  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$

des 10-Hydrates ab. Das 4-Hydrat ist also bei Zimmertemperatur als Lösungsbodenkörper im Gegensatz zum 10-Hydrat nicht stabil.

In Wechselwirkung mit Wasserdampf legt der Kernit praktisch eine bemerkenswerte Beständigkeit an den Tag. Über dem Dampfdruckpuffersystem  $\text{NaBr}\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{gesättigte Lösung}$  (bei 20° : 60°/o,

bei  $25^\circ$ :  $57\%$  relative Sättigung) im Vakuumexsikkator erfährt feinst zerriebener Kernit selbst nach 20 Monaten keine  $0,8\%$  übersteigende Gewichtszunahme; über dem System  $\text{NaCl}$  + Saccharose + gesättigte Lösung (bei  $20^\circ$ :  $71\%$ , bei  $25^\circ$ :  $70\%$  relative Sättigung) innerhalb 10 Monaten nur  $1,5\%$  Wasseraufnahme, während unter letzteren Umständen amorphes 2-Hydrat rasch zu 5-Hydrat und dieses in absehbarer Zeit zum 10-Hydrat aufgewässert wird. Solange wir noch nicht beurteilen konnten, ob solche effektive Beständigkeit gegenüber diesen vorgelegten Wasserdampfdrücken ihre thermodynamische Begründung in den zunächst unbekannten Dampfdruckgleichgewichten zwischen Kernit und den höheren Biborathydraten findet, lag die Annahme nahe, daß sie zum Teil von enorm geringer Reaktionsgeschwindigkeit an den unversehrten Kristallflächen herrührt, die unweigerlich an feinst gepulvertem Kernit immer noch überwiegend vorhanden sind.

Nun verändert sich aber Kernit tatsächlich bei längerem Lagern an feuchter Luft. Die vorerst glasklaren Spaltstücke werden unansehnlich, sie bedecken sich mit dünnen, kreidig-blinden Überzügen; und wenn diese Verwitterung in die feinsten Risse und Spalten des Minerals eindringt, bricht es mit der Zeit schieferartig auseinander. Diese feinen Krusten, von der Kernitoberfläche vorsichtig mit einer Bürste entfernt und laut mikroskopischem Bild noch unvermeidlich mit Kernitfäserchen durchsetzt, ergaben in der Analyse einen Wassergehalt von beispielsweise 5,58 Mol auf 1  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , im Debyediagramm vorherrschend die Linien des Pentahydrats. Daß diese 5-Hydrat-ausblühungen, mineralogisch dem Tinkalkonit entsprechend, aber nicht unmittelbar aus dem 4-Hydrat hervorgegangen sein können, lehrten uns spätere Befunde.

Näher verfolgen konnten wir die Aufwässerung des Kernits zuerst im Vakuumexsikkator unter verhältnismäßig hohen Wasserdampfdrücken, nämlich über dem Dampfdruckpuffersystem  $\text{KCl}$  + gesättigte Lösung ( $20^\circ$ :  $86\%$ ,  $25^\circ$ :  $85\%$  relative Sättigung). Diese Versuche wurden in einem Raume annähernd konstanter Temperatur vorgenommen. Im Stadium nach 9 Tagen und 1,19 Mol Wasseraufnahme, also mit 5,2 Mol Gesamtwasser im Bodenkörper zeigte eine zur Röntgenaufnahme entnommene Probe die Interferenzen von Kernit und 10-Hydrat (Abb. 8, *h*) statt des vermuteten Pentahydratdiagramms! Kernit wird also unter den vorliegenden Bedingungen nicht zu 5-Hydrat, sondern direkt zum 10-Hydrat aufgewässert. Die Wasseraufnahme kam nach 125 Tagen zum Stillstand, wenn der

gesamte Ansatz völlig in 10-Hydrat übergeführt war — was überdies Schlußanalyse und Röntgenaufnahme bestätigten —, ohne daß der vorgelegte Dampfdruck zur Kondensation unter Bildung von Biborat-lösung ausreichte. Die Mikroaufnahmen Abb. 9, *a* u. *b* geben die Hydratationsstadien des Kernitpulvers mit 6,3 H<sub>2</sub>O (*a*, 80fach vergrößert) und mit 10 H<sub>2</sub>O (*b*, 25fach) wieder; Abb. 9*b* läßt die Pseudomorphose dieses 10-Hydrates nach Kernit erkennen.

Nunmehr wurde auch unter geringeren Dampfdrucken der Aufbau von 4- nach 10-Hydrat untersucht. Über gesättigter NaCl-Lösung (20°: 75%, 25°: 75% relative Sättigung) im Vakuumexsikkator wurde tatsächlich auch, wenschon ungleich träger und sich über etwa



Abb. 9 *a*, 80fach vergr.  
Kernit, auf 6,3 Mol H<sub>2</sub>O hydratisiert

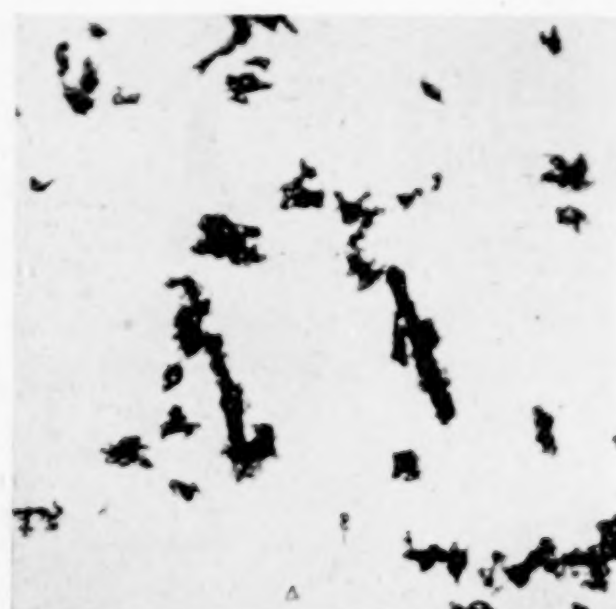


Abb. 9 *b*, 25fach vergr.  
Kernit, auf 10 H<sub>2</sub>O hydratisiert

18 Monate erstreckend, Wasserdampf bis zum 10-Hydrat aufgenommen. Sogar über dem NaCl-Saccharose-system, wo Kernit allein, wie oben gesagt, in langer Zeit praktisch keine Änderung erfährt, konnte nach Beimischung einer geringen Menge 10-Hydrat eine ganz allmähliche Gewichtszunahme festgestellt werden; nach 40 Monaten war der Gesamtwassergehalt auf 5,13 Mol gestiegen, und nach Ausweis des Pulverdiagramms hatte sich zum Kernit wiederum 10-Hydrat und kein 5-Hydrat gesellt. Die ungemein verzögerte Reaktion, die schon nach der oben erwähnten morphologischen Beschaffenheit des gepulverten Kernits verständlich ist, weist obendrein darauf hin, daß der Gleichgewichtsdruck zwischen 4- und 10-Hydrat sehr nahe an der Tension des Puffersystems liegen muß. Die von uns früher ausgesprochene Vermutung, daß die Hydratation des Kernits nur unter sehr hohen, der Sättigung nahen Dampf-

drucken und auf dem Wege über eine Kondensationshaut, also eine flüssige Phase vor sich geht, wird durch die vorliegenden Versuche überholt.

Im weiteren Verfolg dieser überraschenden Verhältnisse prüften wir, ob der Tensimeterabbau des aus Kernit aufgebauten 10-Hydrates, dem überdies aus naheliegenden Gründen ein klein wenig feinstes Kernitpulver beigemischt war, auf das 5- oder 4-Hydrat zusteuert. Hierbei stellten sich bei 20° jeweils 10,2 mm ein, und der Zersetzungsdruck sank von diesem konstant wiederkehrenden Wert in dem Stadium scharf ab, wo laut abgegebener und gewägter Wassermenge das eingesetzte 10-Hydrat eben die Hälfte seines Wassers verloren hatte. Der Rückstand wies sich im Röntgendiagramm eindeutig als Pentahydrat aus; und obendrein stimmte der isotherme Abbaudruck (20,0°) von 10,1—10,2 mm genau mit dem früher festgestellten Gleichgewichtsdruck zwischen 10- und 5-Hydrat bei 20° überein.

Überdies haben wir ein, wie oben, aus Kernit erhaltenes 10-Hydrat über dem System  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Lösung}$  im Exsikkator vorsichtig bis auf knapp 5 Mol (4,74 Mol) Restwasser und von da über dem  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -System, später über KOH auf ziemlich genau 4 Mol (3,94 Mol)  $\text{H}_2\text{O}$  entwässert; in beiden Stadien liefert das Pulverdiagramm ausschließlich die Interferenzen des 5-Hydrates; Abb. 8, i.

Mit diesen Versuchen ist gezeigt, daß aus Kernit und Wasserdampf aufgebautes 10-Hydrat bei der Entwässerung nicht 4-Hydrat zurückbildet, selbst nicht, wenn ihm zuvor Kernit beigemischt wurde, sondern den von uns sogenannten „stabilen“ Abbauweg nach 5-Hydrat einschlägt, dessen weitere Zersetzung wiederum nicht über die Kernitstufe führt.

Wie verhält sich aber der Kernit seinerseits bei der Entwässerung? Kernitpulver verliert, unter Vakuum aufbewahrt, im Verlauf vieler Monate nicht nachweislich an Gewicht. Aber über intensiven Trockenmitteln, wie  $\text{P}_2\text{O}_5$ , gibt er langsam Wasser ab; er geht beispielsweise in 12 Monaten (ohne Vakuum) auf 2,4 Rest Mol nach weiteren 3 Monaten im Vakuum auf 2,2 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  zurück und strebt in der Folgezeit einem Restgehalt von  $2\text{H}_2\text{O}$  zu. Alle der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sich nähernden Abbauprodukte liefern ein eigenes, vom Kernit unterschiedenes Debyediagramm (vgl. Abb. 8e), sind mithin kristallin und nicht identisch mit dem früher genannten, beim 10- oder 5-Hydratabbau auftretenden amorphen 2-Hydrat!

Zum selben kristallinen 2-Hydrat von gleicher Gitterstruktur führt der vorsichtige thermische Abbau des Kernits im Temperaturgebiet 100—120°.

Diese neue Kristallphase läßt sich über Dampfdruckpuffern mit etwa 60% oder 70% relativer Sättigung ( $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -,  $\text{NaCl}$ -Saccharose-system) binnen etlicher Wochen unschwer zum 4-Hydrat regenerieren und liefert dann eindeutig das Kernitgitterbild (Abb. 8f), ohne daß der rückgebildete Kernit unter denselben Umständen im Verlauf weiterer 20 Monate darüber hinaus noch mehr Wasser bindet.

Zwischen beiden kristallinen Stufen 4-Hydrat und 2-Hydrat besteht also praktisch eine umkehrbare Ab- und Aufbaureaktion. Für das kristalline 2-Hydrat aus Kernit, das nicht in den Entwässerungsfolgen von 5- und 10-Hydrat auftritt, haben wir die Bezeichnung „Metakernit“ vorgeschlagen.

Wird der Metakernit oberhalb 150°, bis 190° weiter abgebaut, so verliert er allmählich ein weiteres Molekül Wasser und geht unter Verschwinden jeglicher Interferenzen in ein amorphes 1-Hydrat über. Dieser Vorgang ist aber nicht umkehrbar; mit Zusammenbruch des Metakernitgitters reißt gleichsam die Erinnerung der Substanz an ihre Kernittradition ab; die aus dem Kernit stammende Monohydratphase führt bei der Wiederanwässerung über amorphes 2-Hydrat direkt zu kristallinem 5-Hydrat und von da weiter zum 10-Hydrat, mündet also in die „stabile“ Abbaufolge des Borax ein. So zeigt beispielsweise das bei 185° gewonnene Abbauprodukt mit 1,07  $\text{H}_2\text{O}$  nach Anwässerung über dem  $\text{NaBr}$ -System auf 4,16 Mol eindeutig die Linien des 5-Hydrats (Abb. 8g), es wird unter diesem vorgelegten Dampfdruck, der den Metakernit zum Kernit selbst, aber nicht weiter aufwässert, über einen Gehalt von 5  $\text{H}_2\text{O}$  hinaus hydratisiert, und geht gar, über dem System  $\text{NaCl}$ -Saccharose aufbewahrt, im Laufe von Monaten vollständig in 10-Hydrat über.

Diese eigentümlichen Verhältnisse kommen am deutlichsten wohl in dem schematischen Bild (Abb. 7, S. 167) zum Ausdruck: innerhalb der heterogenen Gleichgewichte Biborat-Wasserdampf bilden Kernit und Metakernit mit ihrer umkehrbaren Reaktion eine scharf gesonderte Seitenlinie. Diese unterhält zur Hauptlinie des Boraxabbaues zwei durch einseitige Pfeilrichtung gekennzeichnete irreversible Beziehungen, nämlich den Übergang von Metakernit in amorphes Monohydrat, und zum andern die nicht umkehrbare Hydratation des Kernits zum 10-Hydrat, über die oben berichtet wurde. Auf die Dampfdruckgleichgewichte zwischen 10-, 5- und 4-Hydrat kommen wir im folgenden zurück.

Selbstverständlich ist die Kernit  $\rightleftharpoons$  Metakernit-reaktion auch unter Dampfdruckmessung im Tensieudiometer verfolgt worden. Beim Abbau des Kernits

macht sich aber die mehrfach hervorgehobene Reaktionsträgheit der unverletzten Kristallflächen auch im feinstgepulverten Material in geradezu entmutigender Weise geltend. Eine einzelne Druckeinstellung nimmt viele Wochen, von oben her sogar Monate in Anspruch; und wenn man diese Zeiten nicht abwartet, dann kommen bei der isothermen Arbeitsweise viel zu kleine Druckwerte, in der isobaren viel zu hohe Temperaturen, womöglich rückläufige Kurventeile zustande; ja wir möchten bezweifeln, ob in absehbarer Zeit überhaupt Gleichgewichte einigermaßen erreicht werden. Trotz aller eingehaltenen Obachten erhielten wir keinen ausgeprägten Treppenverlauf der Isobare, immerhin aber angenäherte 10-mm-Temperaturen ansteigend zwischen etwa 85 und 94° C und für die weitere Zersetzung des Metakernits Temperaturen von etwa 105° aufwärts.

### III. Die Synthese des Kernits

Über die künstliche Darstellung des Kernits war zu Beginn unserer Untersuchungen nach Auskunft des Chemischen Zentralblattes noch nichts bekannt; sie erschien von vornherein wenig aussichtsvoll.

Noch 1934 hoben englische Autoren<sup>1)</sup> die ungemeine Schwierigkeit seiner Synthese hervor und machten hierfür das schwere Wasser verantwortlich. In der Tat zeigt das aus dem Kernitmineral ausgetriebene Kristallwasser eine gewisse Dichtezunahme entsprechend 0,023 Mol-%  $\text{D}_2\text{O}$  gegenüber gewöhnlichem Wasser mit 0,017 Mol-%. Wo aber der natürliche Tinkal, das 10-Hydrat, auch eine Anreicherung (auf 0,019 Mol-%) aufweist, wie übrigens mehr oder weniger alle natürlichen Salzhydratvorkommen<sup>2)</sup> — entsprechend dem durch unterschiedliche Flüchtigkeit bedingten Kreislauf des schweren Wassers in der Natur<sup>3)</sup>! — und sie sich dennoch alle künstlich erzeugen lassen, konnte das schwere Wasser gar nicht Vorbedingung der damals noch als rätselhaft geltenden Kernitbildung sein.

Mangels irgendwelcher genetischen Anhaltspunkte zwischen Kernit und den anderen Biborathydraten mußten wir aufs Geradewohl hinaus probieren und haben zunächst viele vergebliche Wege eingeschlagen. Wir haben

- a) Biboratlösung oberhalb 100° vorsichtig eingedampft, aber nur 5-Hydrat schied sich aus;
- b) angetrocknetes 5-Hydrat mit 4 Mol Restwasser im geschlossenen Gefäß oder im wasserdampfbeladenen Luftstrom zwischen 80 und 120° getempert, aber das 5-Hydratgitter blieb unverändert;
- c) ein ebensolches Produkt mit  $4\text{H}_2\text{O}$  im verschlossenen Rohr bei 150 bis 170° geschmolzen; aus der unterkühlten, glasigzähen Schmelze kristallisierte entweder nichts oder (bei ganz allmählicher Abkühlung) anderes als Kernit aus;

<sup>1)</sup> H. J. EMELEUS u. Mitarbeiter, J. chem. Soc. [London] 1934 II, 1207.

<sup>2)</sup> Vgl. E. H. RIESENFELD u. Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. 67 (1934), 1659; 68 (1935), 1962.

<sup>3)</sup> E. H. RIESENFELD u. T. L. CHANG, Ber. dtsch. chem. Ges. 69 (1936), 1307.

- d) endlich ein auf  $4\text{H}_2\text{O}$  entwässertes 5-Hydrat wochenlang bei Zimmertemperatur und auch bei  $100^\circ$  dem nicht unbeträchtlichen Druck von 8000 Atm. ausgesetzt<sup>1)</sup>, ohne aber dabei Kernit zu erhalten.

Schließlich haben wir Ansätze, die aus auf reichlich  $4\text{H}_2\text{O}$  entwässertem 5-Hydrat, aus diesem allein oder unter Zumengung von



a, 3 fach vergr.



b, 6 fach vergr.

Künstliche Kernitkristalle



c



d

Künstliche Kernitkristalle zerdrückt

Abb. 10

wenig 10-Hydrat bestanden, in brutto etwa  $4,2\text{--}6\text{ Mol H}_2\text{O}$  auf ein  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  enthielten, in verschlossenen Röhrchen mehrere Tage lang auf etwa  $130\text{--}135^\circ$  (Ölbad oder Trockenschrank) erhitzt, ohne daß der Inhalt zu völligem Schmelzen kam. Teilweise wurden die Röhrchen im Verlauf weiterer Tage allmählich auf etwa  $110^\circ$  herunter-

<sup>1)</sup> Für freundliches Ausleihen einer Brinellpresse aus dem Versuchs- und Materialprüfungsamt der Technischen Hochschule Dresden schulden wir den Herren Prof. Dr.-Ing. Dr. techn. E.-h. W. GEHLER u. Reg.-Baurat FINDEISEN verbindlichen Dank.

gekühlt. In allen Proben bildete sich dabei inmitten einer Mutterlauge deutlich eine neuartige Kristallisation aus. Wir ließen durch Umkehren der Röhrchen noch im Ofen oder Bad die Mutterlauge eine Zeitlang ins andere Ende ablaufen; nach vollem Abkühlen und Öffnen zeigte der entstandene Bodenkörper unter dem Mikroskop wundervolle, bis 2 mm große, stark lichtbrechende Kriställchen mit spiegelglatten Flächen und scharfen Kanten, Abb. 10a u. b, ihrem Habitus nach ganz abweichend von den wohlvertrauten Formen des 5- oder 10-Hydrats. Die Analyse ergab einen Gehalt von rund 4 Mol Wasser, das Röntgenbild völlige Übereinstimmung mit dem Diagramm des natürlichen Kernits, vgl. Abb. 8,d. Und noch viel sinnfälliger ließ sich die erzielte Kernitbildung am typischen Spaltphänomen erkennen, wenn wir die Kriställchen zwischen zwei Objektträgern unter dem Mikroskop zerdrückten, vgl. Abb. 10,c u. d.

Mit den ersten gelungenen Synthesen war bereits erkannt, daß das schwere Wasser absolut nicht maßgebend für die Entstehung des Kernits ist, und der für alles weitere wichtige Anhalt gewonnen, daß im beschrifteten Temperaturgebiet Kernit in Gegenwart wäßriger Biboratlösung aus 5-Hydrat durch Bodenkörperumwandlung hervorgeht, dort also als stabiler, zumindest als stabilerer Bodenkörper existiert.

Nunmehr versuchten wir, das Bildungs- und Existenzgebiet des Kernits nach unten abzustecken durch ähnlichartige Umwandlungsversuche unter systematischer Variation der Arbeitsbedingungen, vor allem Versuchstemperatur, Expositionszeit und Bruttowassergehalt (zwischen 5 und  $10\text{H}_2\text{O}$  auf  $1\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) der Ausgangssysteme, die wiederum aus 5- und 10-Hydrat, bisweilen mit wenig Kernitpulver zu Impfzwecken, angesetzt wurden. Zumeist wurden die Proben im Ölbad oder Trockenschrank erhitzt, nur bei  $84^\circ$  in einem elektrisch von unten geheizten, mit Rückflußkühler versehenen Äthylenchlorid-Siedebad, an dessen eingeschliffener Kappe ein die Proberöhrchen fassender Drahtkorb hing, wie aus Abb. 11 ersichtlich.

Aus dieser Vielzahl von Versuchen, auf die nicht einzeln eingegangen werden kann, geht hervor, daß die zur Kernitbildung

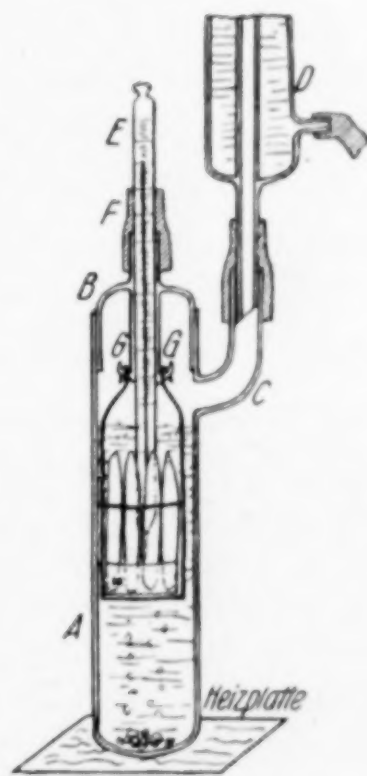


Abb. 11  
Siedethermostat für  
 $84^\circ$  ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ )

erforderliche Zeit mit sinkender Temperatur stark zunimmt; war sie um 130° schon nach Stunden vollzogen, bei 120° nach  $\frac{1}{2}$ —1 Tag, so erforderte sie bei 100° schon mehrere Tage; bei 84° ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ -Bad) war sie nach 14 Tagen noch nicht ersichtlich, nach 5 Wochen hingegen, wenigstens bei Ausgangsgemischen mit nicht mehr als 7,5 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ , vollständig geworden. Eigenartigerweise blieb sie bei gleicher Versuchszeit und -temperatur um so unvollkommener, je höher der Wassergehalt des Ansatzes lag, je mehr Mutterlauge sich also im Verhältnis zum Bodenkörper ansammelte — dann fanden sich vielfach noch 5-Hydratkristalle neben den Kernitkristallen im Reaktionssystem vor. Daß der über letzterem lastende Druck keinen nennenswerten Einfluß auf die Umwandlung ausübt, lehrte die unter sonst gleichen Bedingungen unverminderte Kernitbildung an Parallelproben, bei denen die Röhrchen vor dem Zuschmelzen evakuiert wurden.

Wenn bei den 75°-Versuchen das 5-Hydrat innerhalb von Zeiträumen noch völlig unverändert blieb, während deren es bei 84° zumindest teilweise umgewandelt war, blieb es doch fraglich, ob der Übergangspunkt 5- $\rightleftharpoons$ 4-Hydrat zwischen 84 und 75° gelegen ist. Denn sicherlich verringern sich in diesem Temperaturgefälle die Umsetzungsgeschwindigkeiten immer merklicher, und negative Befunde selbst nach monatelanger Exposition böten noch keine Gewähr, daß bei den gewählten Temperaturen das Stabilitätsgebiet des Kernits bereits unterschritten ist. Daher erschien die weitere Klärung der Existenzgrenzen, ganz abgesehen vom Zeitaufwand, auf diesem dynamischen Wege unzweckmäßig. Hingegen eröffnete sich mit der Erkenntnis, daß der Kernit von 130 bis mindestens 84° hinab stabil ist, seine Löslichkeitspolytherme bis dort also unterhalb der des 5-Hydrates verlaufen muß, mit der Feststellung seiner Löslichkeitskurve ein statisches Verfahren, sein Existenzbereich nach unten, d. h. bis zum erwarteten Schnittpunkt beider Polythermen abzugrenzen.

An dieser Stelle muß wiederholend erwähnt werden, daß zu Beginn unserer Untersuchungen (1934) die gesamte chemische Literatur, soweit im Zentralblatt referiert, über noch keine geglückte Kernitsynthese zu berichten wußte. Als unsere Kernitdarstellungen längst im Gange waren, bekamen wir auf Umwegen den Band des in Deutschland nur vereinzelt vorhandenen „Geological Survey Professional paper“ mit der im Chem. Zentralblatt nicht verzeichneten grundlegenden Studie von W. T. SCHALLER<sup>1)</sup> über den Kernit („Borate Minerals from the Kramer District, Mohave Desert, California“) zur Hand, woselbst SCHALLER 1930 mitteilt<sup>2)</sup>, daß es Herrn R. C. WELLS vom Geological Survey Laboratory gelungen ist, unter

<sup>1)</sup> W. T. SCHALLER, U. S. A. Geolog. Survey, Prof. Paper 158 (1930), 137.

<sup>2)</sup> Ebenda, S. 162.

einer komplizierten und wenig durchsichtigen Arbeitsweise bei  $150^\circ$  winzige Kernitkriställchen von maximal 0,2 mm Durchmesser zu erzielen.

R. C. WELLS hat 10-Hydrat in einem verschlossenen Rohr im elektrischen Ofen tagelang bei  $150^\circ$  erhitzt, das ausgetriebene Wasser in einer angebogenen Vorlage aufgefangen, nach Abkühlen des Rückstandes auf diesen das Kondensat zurückgegossen und erneut tagelang auf  $150^\circ$  erhitzt. Dabei schlug unter wenig veränderten Bedingungen die Kernitbildung fehl; es entstanden andere, noch nicht definierte Bodenkörper; und W. T. SCHALLER selbst ist es nicht gelungen, den WELLS'schen Versuch zu reproduzieren. Aus den Schwierigkeiten der künstlichen Darstellung des Kernits folgert SCHALLER, daß dieser in der Natur seine Entstehung dem Zusammenwirken ganz ungewöhnlicher Bedingungen, innerhalb eines ganz engen Existenzgebietes um  $150^\circ$  verdanke.

So bleibt zwar die Priorität der Kernitsynthese an sich dem amerikanischen Forscher überlassen. Zugleich aber müssen wir auf Grund unserer Erfahrungen den Erfolg von R. C. WELLS als einen glücklichen Zufallstreffer betrachten — denn normalerweise bilden sich, wie im folgenden noch zu berichten, oberhalb  $140^\circ$  aus Biboratschmelze andere Bodenkörper und kein Kernit! — und nachdrücklich feststellen, daß mit solch singulärem und kaum reproduzierbarem Darstellungsversuch noch keinerlei Einblick in den eigentlichen Bildungsvorgang und in die weitgespannten Stabilitätsgrenzen des Kernits gewonnen und dem Geologen zur genetischen Deutung der Kernitlager herzlich wenig geholfen war.

#### IV. Löslichkeitspolytherme und Existenzgebiet des Kernits

Zu den Löslichkeitsbestimmungen am Kernit (und etlichen Kontrollmessungen an 10- und 5-Hydrat) bedienten wir uns im wesentlichen der von H. MENZEL und W. HAGEN<sup>1)</sup> anderenorts beschriebenen, im Ölbad laufenden Schüttelapparatur und sonstigen Arbeitsweise. Allerdings brauchten nach Entnahme von Lösung aus den Ampullen hier die Kugelhöhrchen zur Analyse nicht zertrümmert zu werden; die gute Unterkühlungsfähigkeit der Biboratlösungen erlaubte anschließendes Entleeren in tarierte Wägegläschen, ohne daß je vorzeitige Kristallisation einsetzte.

Denkbar reines, aus glasklaren Mineralstücken herausgespaltenes Kernitmaterial wurde in gepulverter Form, und daneben in kleinen Spaltstücken unter Zugabe solcher Wassermengen in die Ampullen eingefüllt, daß, in Anlehnung an die bekannten Löslichkeitsdaten des Pentahydrates, in jedem Fall hinreichende Mengen an Bodenkörper sowohl wie an Lösung zu erwarten waren.

Nach 16stündigem Schütteln waren die Sättigungsgleichgewichte vollständig eingestellt, zumeist wurden 20—40 Stunden abgewartet. Von jedem Versuch wurden je 2 Proben in üblicher Weise auf den  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Gehalt titriert, die Mittelwerte sind in Tabelle 1 aufgeführt

<sup>1)</sup> H. MENZEL u. W. HAGEN, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937), 210, 211.

und in Abb. 12 eingetragen. Oberhalb 100° waren die Bestimmungen wegen zu raschen Verdampfens der Lösung nicht mehr durchführbar.

Zur Festlegung der Stabilitätsgrenze waren weiterhin die Löslichkeitspolythermen von 5- und 10-Hydrat erforderlich. Da die diesbezüglichen Daten der Literatur uns nicht durchweg zuverlässig erschienen, wurden beide Kurven — unter Heranziehung sorgfältiger früherer Messungen<sup>1)</sup> des einen von uns (M.) am 10-Hydrat — im ganzen Verlauf, und beiderseits der Umwandlungspunkte in engeren Inter-

Tabelle 1  
Löslichkeiten im System  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$

Vorgelegt Kernit				Vorgelegt 5-Hydrat				Vorgelegt 10-Hydrat			
Vers. Nr.	$t^\circ$	$\frac{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}{\text{in Lösung}}$	Bdk. nach Einstellg.	Vers. Nr.	$t^\circ$	$\frac{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}{\text{in Lösung}}$	Bdk. nach Einstellg.	Versuch Nr.	$t^\circ$	$\frac{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}{\text{in Lösung}}$	Bdk. nach Einstellg.
26	98,7	27,55	Kernit	31	98,35	33,44	5-Hdr.	H.M. <sup>1)</sup>	-0,435	1,005	Eis + 10-H.
1	90,2	23,48	"	23	90,2	27,83	"	H.M. <sup>1)</sup>	+18,0	2,271	10-Hdr.
2	80,0	19,99	"	21	79,55	23,20	"	32	20,1	2,48	"
3	70,5	17,25	"	19	70,0	19,37	"	H.M. <sup>1)</sup>	25,0	3,059	"
6	65,0	15,90	"	18	64,1	17,55	"	37	32,4	4,24	"
7	62,5	15,42	"	17	62,2	16,98	"	30	39,65	5,91	"
4	60,0	14,80	"	15	61,2	16,71	"	36	44,8	7,29	"
8	58,65	14,60	"	16	61,1	16,69	"	13	50,1	9,33	"
29	55,3	12,65	10-Hdr.	20	54,8	15,01	"	10	54,1	11,41	"
25	55,05	15,34	5-Hdr.	22	45,1	12,90	"	11	57,1	13,81	"
5	55,0	12,32	10-Hdr.	24	34,9	10,97	"	12	59,0	15,04	"
34	54,5	13,86	Kernit	38	25,0	3,44	10-Hdr.	14	60,15	16,03	"
30	39,65	5,91	10-Hdr.					28	62,55	17,02	5-Hdr.

vallen, neu aufgenommen und überdies nach Möglichkeit in ihre metastabilen Äste hinaus verfolgt, vgl. Tabelle 1 und Abb. 12.

Zu den einzelnen Wertereihen und Kurven ist zu bemerken:

a) 10-Hydrat: Die benutzten älteren Daten fügen sich gut in den Kurvenzug der Neubestimmungen ein. Die Feststellung metastabiler Punkte oberhalb 60° gelang nicht: ein bei 55° vorbehandeltes System 10-Hydratlösung, rasch auf 62,55° gebracht und dort 14 Stunden lang eingespielt, lieferte einen auf dem 5-Hydrat-Ast liegenden Löslichkeitswert (Tabelle 1, Vers. 28). Die Umwandlung des 10-Hydrates geht, wie auch anderweit beobachtet, ohne Überschreitungsmöglichkeit unverzüglich vor sich.

b) 5-Hydrat: Hier gelang ohne weiteres die Unterkühlung bis auf etwa 35° hinunter; die Proben wurden erst einige Tage auf Temperaturen zwischen 70 und 90° erhitzt, dann rasch auf die Solltemperatur gekühlt und dort nicht länger als 20 Stunden gehalten. Bei 25° allerdings setzte nach wenigen Stunden schon die Umwandlung ein (Vers. 38).

<sup>1)</sup> H. MENZEL, Z. anorg. allg. Chem. 164 (1927), 38; 166 (1927), 71.

c) Kernit: Die Werte zwischen  $99^\circ$  und  $58,6^\circ$  waren ohne Schwierigkeit zu fassen. Die Bestimmung bei  $55^\circ$  fiel mit  $12,32\%$  auf den 10-Hydratst, lag also bereits außerhalb des stabilen Kernitbereiches. Auch wenn der gleiche Ansatz erst 10 Stunden auf  $62,5^\circ$  vorerhitzt und dann 8 Stunden auf  $55,3^\circ$  gehalten wurde, ging der Kernitbodenkörper völlig in 10-Hydrat über, und entsprechend sank die Sättigungskonzentration (Vers. 29). Bei nochmaliger Wiederholung des  $55^\circ$ -Versuches, allerdings nach 38stündiger Vorbehandlung bei  $99^\circ$ , stellte sich nach 6 Stunden weder die 10-Hydratbildung noch ein metastabiles Gleichgewicht in Verlängerung des Kernitastes ein, sondern das an sich dort instabilere Gleichgewicht Lösung—5-Hydrat (Vers. 25). Dieser thermodynamisch unwahrscheinliche Ablauf erklärt sich aus Eigentümlichkeiten der 5- und 4-Hydratkristallisation, auf die wir später zurückkommen.

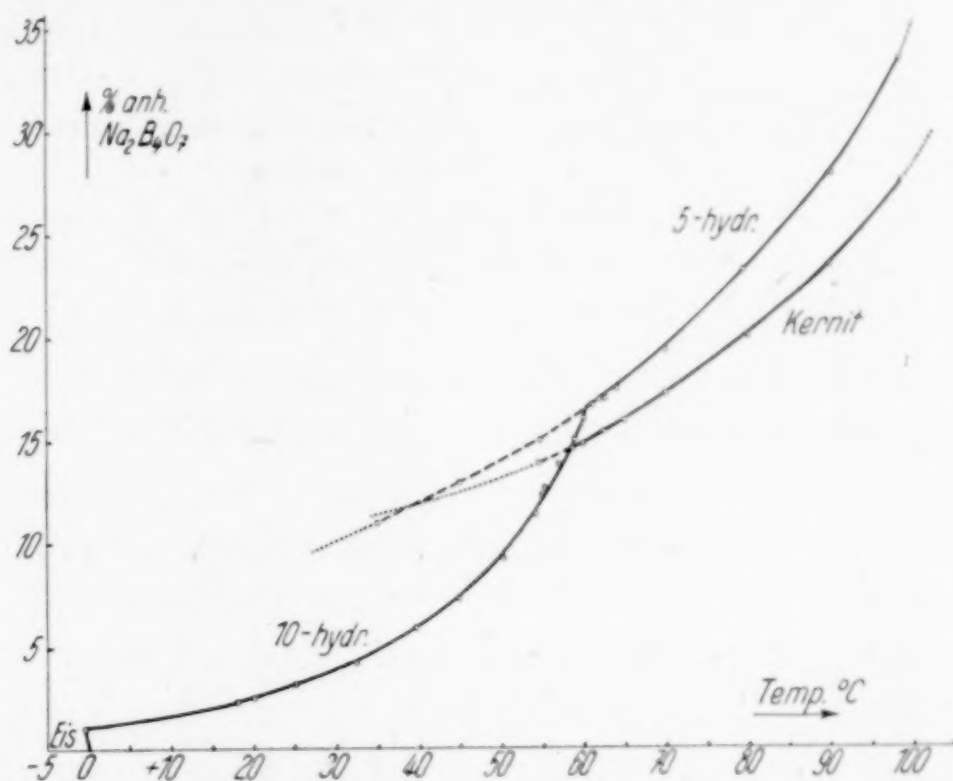


Abb. 12. Löslichkeitspolytherme des Systems  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$

Um den Umwandlungspunkt  $10\text{-} \rightleftharpoons 4\text{-Hydrat}$  noch exakter als durch Extrapolation zu fassen und womöglich denjenigen zwischen 4- und 5-Hydrat in Annäherung zu erfahren, erschien es unbedingt wertvoll, einige Kernitpunkte im metastabilen Gebiet auf abgeändertem Wege zu bestimmen, nämlich durch die zeitliche Verfolgung des Auflösenvorganges bei gegebener Temperatur unter Gehaltsbestimmung an den in kurzen Zeitabständen entnommenen Proben bis zum Überschreiten eines Maximums, unter jeweiliger mikroskopischer Prüfung des Bodenkörpers, um das Auftreten der ersten 10-Hydratkriställchen inmitten der Kernitnadelchen festzustellen (Versuch 34, Tabelle 1).

In einer offenen Weithalsflasche von  $300\text{ cm}^3$  Inhalt wurden  $45\text{ g}$  feinzerriebener Kernit mit  $150\text{ cm}^3$  Wasser bei  $54,5^\circ$  im Thermostaten gerührt. Alle 8, später 10, 15 und zuletzt 20 Minuten wurden einige Kubikzentimeter durch kleine Wattefilter in Pipetten gesaugt, in tarierte kleine Kölbchen entleert und nach

Abkühlen und Wägen titriert. Der Verlauf des mit 37 Probenahmen über 530 Minuten erstreckten Versuches ist in Abb. 13 wiedergegeben. Die Konzentration stieg in 277 Minuten zu einem Maximum mit 13,86% an, um von dort aus langsam abzunehmen, wobei gleichzeitig die ersten 10-Hydratkriställchen im Bodenkörper auftauchten und von Probe zu Probe an Zahl und Größe auf Kosten des Kernits

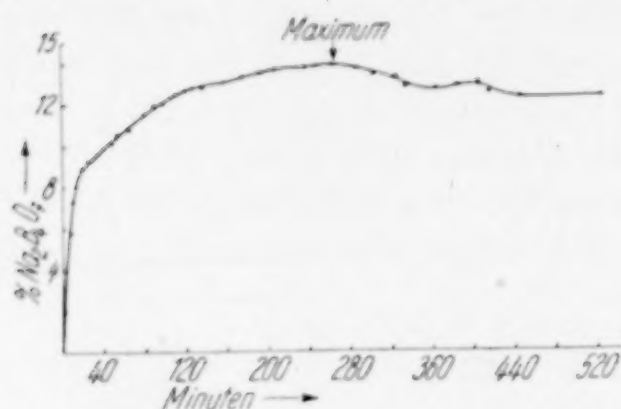


Abb. 13. Zeitlicher Verlauf des Auflösens von Kernit bei 54,5°

anwuchsen. Der vorübergehende schwache Wiederanstieg nach etwa 400 Minuten rührte von einer vorübergehenden Temperatursteigerung (auf 55,1°) zufolge der freiwerdenden Umwandlungswärme her.

Das Maximum von 13,86% darf selbst bei einschränkender Kritik der Methode zumindest als unterer Grenzwert der instabilen Kernitlöslichkeit bei 54,5° gelten; er fügt sich überdies gut in den extrapolierten Kernitast ein und bestätigt diesen.

In gleicher Weise bei 49,0 und bei 20,0° angestellte Versuche schlugen fehl, da bald nach Beginn schon die Bodenkörperumwandlung einsetzte und die Sättigung an Kernit auch nicht entfernt zu erreichen war.

Insgesamt führen unsere Messungen zu der wichtigen und überraschenden Erkenntnis, daß die Kernitkurve nicht, wie erwartet, den 5-Hydratast irgendwo zwischen 84° (vgl. oben!) und 60°, dem Übergang 5-  $\rightleftharpoons$  10-Hydrat schneidet und ein Stabilitätsgebiet des 5-Hydrates abgrenzt, sondern bis unter 50° hinab unterhalb der 5-Hydratkurve verläuft und den 10-Hydratast bei etwa 58°, entsprechend einem stabilen Umwandlungspunkt 10-  $\rightleftharpoons$  4-Hydrat, kreuzt. Das so schwer zugängliche und dem Chemiker bis jüngst verschlossen gebliebene 4-Hydrat hat also als Bodenkörper wäßriger Biboratlösung den unerwartet weiten Stabilitätsbereich von rund 58° bis etwa 130° inne, während das so leicht faßbare 5-Hydrat im ganzen Gebiet zwischen 0 und 130° überhaupt nur metastabil existiert. Diese Befunde sind um so bemerkenswerter, als auf der einen Seite die Bildung des Kernits aus 5-Hydrat, namentlich von 100° abwärts, außerordentlichen Hemmungen unterliegt, während unterhalb 58° die Umwandlung von Kernit in das stabile 10-Hydrat keine nennenswerte Verzögerung erfährt,

und als andererseits das bei allen Temperaturen nur metastabile 5-Hydrat nicht allein oberhalb 60° mit Leichtigkeit durch Eindunsten gesättigter Lösung oder durch Umwandlung aus 10-Hydrat anfällt, sondern sich auch in Berührung mit Lösung bis tief ins 10-Hydratbereich unterkühlen läßt, dort sogar unter Umständen spontan aus Biboratlösung auskristallisieren kann;

und als 5-Hydrat endlich, wie wir bei Kristallzuchtversuchen, vgl. unten, beobachteten, in unmittelbarer Gegenwart seines stabilen Gegenspielers Kernit zu entstehen und bevorzugt groß zu wachsen vermag — in jeder Hinsicht also eine erstaunliche praktische Beständigkeit an den Tag legt!

Aus unseren Kurven (vgl. die vergrößerte Wiedergabe des Ausschnittes zwischen 50 und 66°, Abb. 14) lassen sich weiterhin mit einiger Genauigkeit entnehmen:

der stabile Umwandlungspunkt  
10-Hydrat  $\rightleftharpoons$  Kernit

zu 58,2° mit 14,55%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$   
in der Lösung,

der metastabile Umwandlungspunkt  
10-Hydrat  $\rightleftharpoons$  5-Hydrat

zu 60,6° mit 16,55%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$   
in der Lösung

und — vorsichtig abschätzen —  
der metastabile Umwandlungspunkt  
5-  $\rightleftharpoons$  4-Hydrat

zu  $39 \pm 5^\circ$  mit rund 12%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  in der Lösung.

In einer vorläufigen kurzen Mitteilung<sup>1)</sup> eines Teiles unserer Ergebnisse hatten wir (1935) auf Grund unserer erstmaligen Löslichkeitsbestimmungen am Kernit, aber in Benutzung damaliger, später von uns als revisionsbedürftig erkannter Literaturdaten für 10-Hydrat als Übergangspunkt 57,5° angegeben; dieser vorläufige Wert ist also nach 58,2° zu korrigieren.

Unlängst haben aus Berkeley, Kalif., W. C. BLASDALE u. C. M. SLANSKY<sup>2)</sup> Löslichkeitsbestimmungen an Natriumboraten veröffentlicht; sie haben, ausgehend von unserer vorläufigen Mitteilung, unsere Messungen am Kernit wiederholt und Daten für 10- und 5-Hydrat neu bestimmt, ohne allerdings, wie wir, in die instabilen Gebiete vorzustoßen. Die Befunde der amerikanischen Autoren fügen sich gut, am Kernit sogar ausgezeichnet, in unsere Meßreihen ein. Als Umwandlungspunkte geben sie  $60,8 \pm 0,2^\circ$  (vgl. oben 60,6°!) und 58,5° an.

Das gesamte Dreistoffsystem  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  zwischen 0 und 100° haben italienische Autoren, insbesondere U. SBORGI<sup>3)</sup> und Mitarbeiter in vorbildlicher Gründlichkeit aufgenommen, allerdings in „vorkernitischer“ Zeit! So enthält, nach damaligem Kenntnisstand begreiflich, ihr dreidimensionales Zustandsmodell

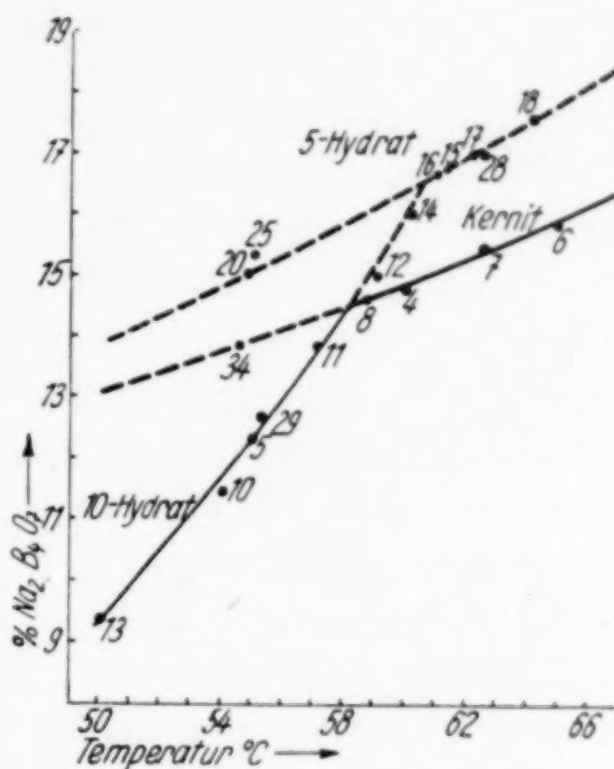


Abb. 14. Vergrößerter Ausschnitt aus der Löslichkeitspolytherme des Systems  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$

<sup>1)</sup> H. MENZEL, H. SCHULZ u. H. DECKERT, Naturwiss. **23** (1935), 832.

<sup>2)</sup> W. C. BLASDALE u. C. M. SLANSKY, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939), 917.

<sup>3)</sup> U. SBORGI u. Mitarbeiter, Gazz. chim. ital. **60** (1930), 468; **62** (1932), 3.

eine stabile Existenzfläche des 5-Hydrates, die nach nunmehrigen Erkenntnissen, wenn nicht total, so mindestens teilweise als instabil gelten muß. In dieser Richtung ist also das bisherige ternäre Zustandsdiagramm korrekturbedürftig und um ein stabiles Existenzfeld des 4-Hydrates zu ergänzen.

## V. Bodenkörpergleichgewichte oberhalb 130°

Noch nicht näher getreten sind wir wegen erschwerter Zugänglichkeit den Gleichgewichten von 100° aufwärts. Immerhin lassen unsere Erfahrungen an der Kernitsynthese keinen Zweifel, daß der Kernit bis mindestens 130° als Lösungsbodenkörper stabil ist; im Gebiet oberhalb aber traten uns andere, wahrscheinlich wasserärmere Kristallarten entgegen. Ein direkter Übergang in eine angrenzende niedrigere Hydratform gab sich bei der thermischen Analyse des Kernits nicht zu erkennen; die wohlausgeprägte und reproduzierbare Haltestrecke der Anheizkurve (Abb. 15) bei 151,5° entsprach vielmehr dem totalen (kongruenten) Schmelzen des Materials; die augenscheinliche Inhomogenität der sich erst mit der Zeit läuternden Schmelze rührte von Lufteinschlüssen aus dem Kernitpulver her.

Wegen des Wasserdampfdruckes konnten die Versuche störungsfrei nur in einem geschlossenen, in ein angeheiztes Ölbad tauchenden Schmelzgefäß nach Art von Abb. 16 durchgeführt werden, aus der die Füllung mit Kernitpulver und die Aufhängung des eigens hierzu angefertigten verkürzten Thermometers (130 bis 170° Meßbereich, Halbgradteilung) mittels Pt-Schlinge am Glashäkchen unschwer zu ersehen ist.

Wurde eine solche Kernitschmelze in verschlossenem Rohr eine Nacht bei 154° geläutert, um verbliebene Kristallkeime vollends zu beseitigen und dann 12 Tage lang auf 135—130° gehalten, so erstarrte sie nicht, wie erwartet, rückläufig zu Kernit, vielmehr wuchsen sich nur an einigen Stellen, offenbar von restlichen Luftbläschen ausgehend, Kristallisationszentren zu sphärolithischen Kugeln aus und schlossen sich zu einer von sirupzäher Restlauge durchsetzten Masse zusammen von völlig anderer Morphologie u. Feinstruktur, vgl. Abb. 17 und besonders Abb. 18 mit dem neuartigen, zuvor nie angetroffenen Gitterbild der Sphärolithe.

In einem weiteren Versuch wurde ein großes Kernitspaltstück im verschlossenen Rohr bei 170° niedergeschmolzen und damit viel besser geläutert, sodann wurden nach raschem Abkühlen und vorübergehendem Öffnen des Rohres auf die glasig erstarrte Schmelze einige Kernitimpfstückchen geworfen, und endlich der Rohrinhalt bei 130° erneut verflüssigt und 24 Tage auf 130° gehalten. Nunmehr waren oben an den Impfzentren eine geringe Kernitneubildung festzustellen, in der übrigen zähen Schmelze aber nur wieder solche sphärolithische

Abscheidungen, die nach bestmöglicher Isolierung das gleiche Strukturdiagramm wie in Abb. 18 und analysiert eine Zusammensetzung

	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	
	22,38 %	56,51 %	21,11 %	
entsprechend 1	:	2,25	:	3,25
der Restschmelze				gegenüber
mit 1	20,99 %	42,17 %	36,84 %	
	:	1,79	:	6,04

ergaben.

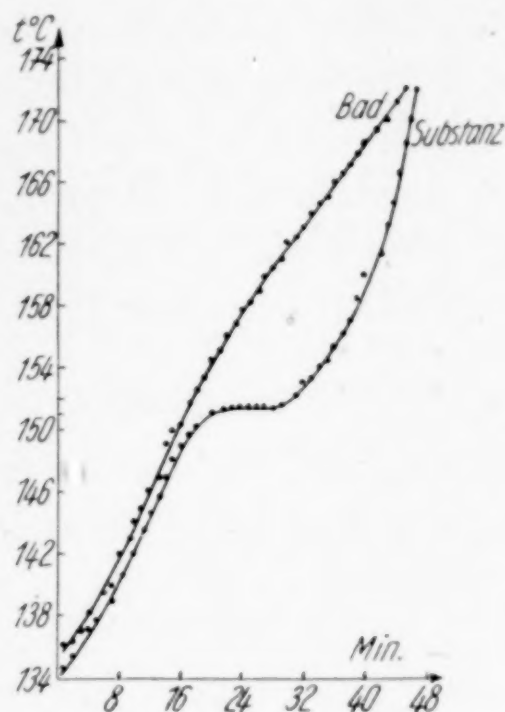


Abb. 15  
Thermische Analyse (Anheizkurve) des Kernits



Abb. 16  
Schmelzgefäß zur thermischen Analyse des Kernits



Abb. 17  
Sphärolithische Kristallisationen oberhalb 130°

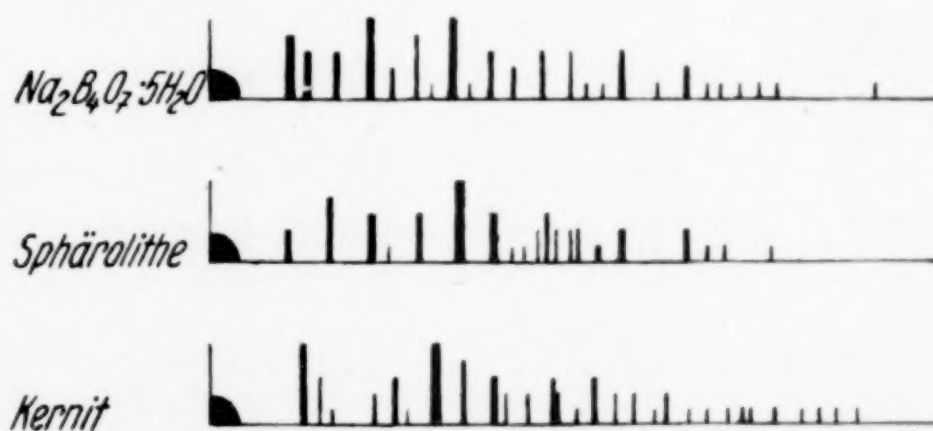


Abb. 18. Röntgenogramm des Bodenkörpers oberhalb 130° gegenüber dem von 5- und 4-Hydrat

Da aber der Kristallmasse unvermeidlich noch Reste der Schmelze anhafteten, muß die wahre Zusammensetzung der ersteren in Richtung eines höheren molaren Borsäure- und eines noch kleineren Wasseranteils liegen, als die Analysenzahlen angeben.

Einer ähnlichen „Disproportionierung“ in einem System von der Bruttozusammensetzung  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  begegneten wir, als wir ein auf genau  $4\text{H}_2\text{O}$  entwässertes 5-Hydrat wie üblich im Rohr bei 150° einschmolzen, bei 146° über 4 Tage läuterten und während der folgenden 10 Tage allmählich auf 110° herunter-

kühlten; statt durchgehender Kernitbildung hatte sich dann neben einer, bei 110° nach Umkippen leidlich abfließenden Mutterschmelze von der Zusammensetzung 1:1,62:7,84 wieder sphärolithisch eine Kristallphase abgeschieden vom Molverhältnis 1:2,11:2,48 und gleichem Gitterbild wie oben.

Endlich hat G. R. WELLS<sup>1)</sup> bei seinen Syntheseversuchen (150°) einmal statt Kernit ein angebliches Biborat-Trihydrat erhalten, das aber in richtiger Auswertung der mitgeteilten Analyse die molekulare Zusammensetzung:  $1\text{Na}_2\text{O} : 2,14\text{B}_2\text{O}_3 : 3,15\text{H}_2\text{O}$ , also auch ein gesteigertes B:Na-Verhältnis aufweist.

Aus diesen Beobachtungen geht eindeutig hervor, daß sich oberhalb 130° aus Systemen mit 4 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 Mol  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ <sup>2)</sup>, zumal wenn diese vorher total geschmolzen, normalerweise kein Kernit, weder spontan noch nach Impfung, bildet, sondern wasserärmere, morphologisch, strukturell und im Alkali-Borsäure-Verhältnis wesentlich abweichende Phasen, deren genaueres Studium noch aussteht.

## VI. Die Dampfdruckgleichgewichte 10- $\rightleftharpoons$ 5- $\rightleftharpoons$ 4-Hydrat

Das neue Zustandsdiagramm des Systems Biborat—wäßrige Lösung eröffnet in die einer direkten Messung unzugänglichen Dampf-

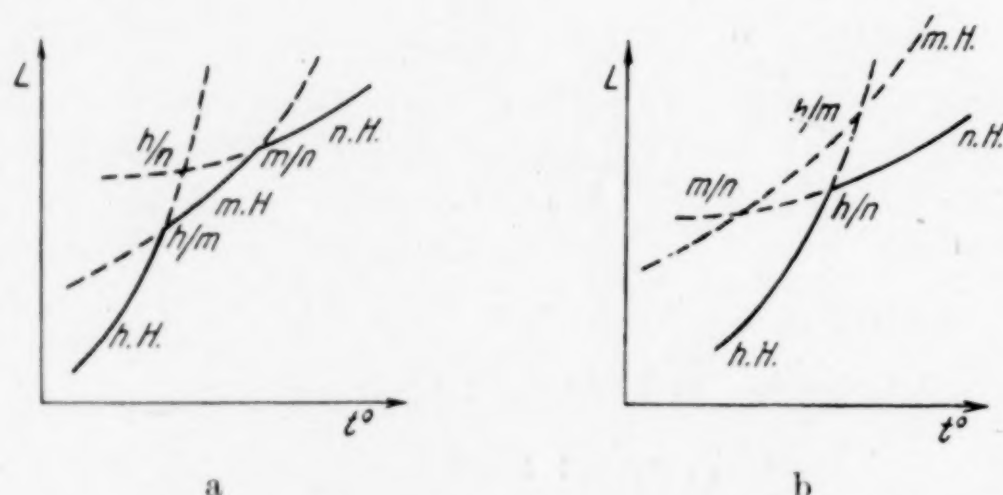


Abb. 19, a u. b. Zustandsdiagramme in Systemen Bodenkörper-Lösung mit 3 auftretenden Hydratstufen

druckgleichgewichte zwischen 10-, 5- und 4-Hydrat auf indirektem Wege Einblick.

Aus dem Verlauf der Löslichkeitspolythermen geht bereits die gegenseitige Lage der drei Zersetzungsdrucke  $p_{10/5}$ ,  $p_{10/4}$ ,  $p_{5/4}$  hervor. Unter normalen Zustandsverhältnissen zwischen höherem, mittlerem und niederem Hydrat eines Salzes treten im Löslichkeitsdiagramm, Abb. 19a, die stabilen Existenzgebiete aller drei Hydrate und zwei stabile Umwandlungspunkte  $h-m$  und  $m-n$ , sowie ein instabiler

<sup>1)</sup> Bei W. T. SCHALLER, U. S. A. Geolog. Survey, Prof. Paper 158 (1930), 162, 163.

<sup>2)</sup> Auch wasserreichere Systeme, mit 4,5; 5 oder 6 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  lieferten oberhalb 135°, z. B. im Xylolsiedebad (137—140°) längere Tage erhitzt, keinen Kernit mehr.

$h-n$  auf; dementsprechend gruppieren sich, wie sich leicht ableiten läßt, hier aber nicht näher ausgeführt werden soll, die Gleichgewichtsdrucke der drei möglichen Reaktionen zwischen Bodenkörper und Dampfphase in der Reihenfolge  $p_{h/m} > p_{h/n} > p_{m/n}$ . Sobald aber, wie bei Na-Biborat, das mittlere Hydrat als Lösungsbodenkörper nur metastabil existiert und das Zustandsdiagramm (Abb. 19b) neben dem stabilen Übergang  $h-n$  zwei metastabile Umwandlungspunkte  $h-m$  und  $m-n$  aufweist, dann stufen sich die Zersetzungsdrucke der Hydrate in der Reihenfolge  $p_{m/n} > p_{h/n} > p_{h/m}$  ab. Somit muß — auf gleiche Temperatur bezogen — der Abbaudruck des 10-Hydrates nach Kernit über demjenigen nach 5-Hydrat, und über ersterem der Zersetzungsdruck 5-Hydrat nach Kernit, liegen, woraus weiterhin folgt, daß auch unter Ausschluß von Lösung, allein im Gleichgewicht mit Wasserdampf, 5-Hydrat thermodynamisch nicht stabil ist, sondern sich spontan in 10- und 4-Hydrat „disproportionieren“ müßte.

Über diese prinzipielle Feststellung hinsichtlich der relativen Lage der drei Gleichgewichtsdrucke hinaus macht das Zustandsdiagramm des weiteren auch den Abbaudruck 10-  $\rightarrow$  4-Hydrat zugänglich. Im mit einiger Zuverlässigkeit festgelegten Übergangspunkt 10-  $\rightarrow$  4-Hydrat ( $58,2^\circ$ ) besteht Gleichgewicht zwischen beiden festen Phasen, der Lösung und der Dampfphase; also muß auch bei dieser Temperatur der reversible Zersetzungsdruck 10-  $\rightarrow$  4-Hydrat gleich dem Dampfdruck der gesättigten Lösung sein. Ist der erstere aber auf diesem Wege für  $58,2^\circ$  bestimmt, so läßt er sich nach der NERNST'schen Nährungsgleichung in Annäherung auch für andere Temperaturen extrapolieren und bei diesen mit den dort bekannten Tensionen des 10-  $\rightarrow$  5-Hydrat-abbaues vergleichen. Außerdem empfahl es sich, um die Unsicherheit der Extrapolation auszuschließen, auch direkt die Druckwerte 10-  $\rightarrow$  5-Hydrat oberhalb  $58^\circ$  aufzunehmen und die  $58,2^\circ$ -Druckwerte beider Abbaureaktionen einander gegenüberzustellen.

Arbeitsweise: An Stelle des üblichen Tensimeters mußte mit Rücksicht auf die zu erwartenden höheren Dampfdrucke folgende abgeänderte Apparatur benutzt werden, vgl. Abb. 20. Das mit Füllstutzen versehene Reaktionsgefäß ist

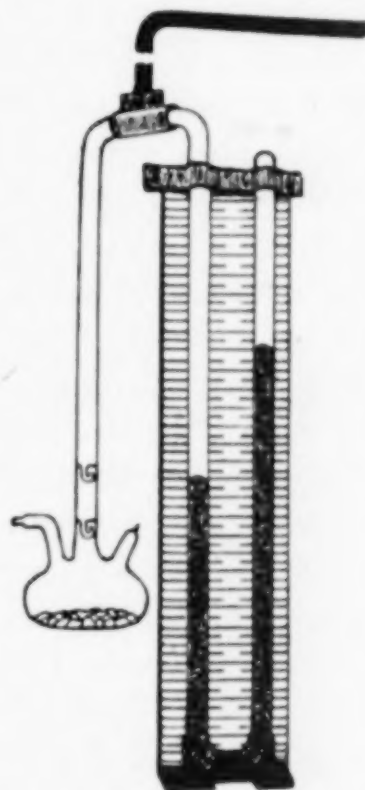


Abb. 20. Tensimeter für Dampfdruckmessungen bis 300 mm

unmittelbar an ein Manometer von 30 cm beiderseitiger Schenkellänge angeblasen. An das Manometer ist eine Milchglasskala in besonders sorgfältig ausgeführter Millimeterteilung fest angebracht. Nach Einführung der Substanz in das Reaktionsgefäß (feinst gepulvertes 10-Hydrat + wenig Wasser, bzw. ein Gemisch von gleichen Teilen 10- und 5-Hydrat) wird der gesamte Apparat unter abwechselnder Tiefkühlung des Reaktionsgefäßes auf  $-80^{\circ}$  und Auftauen auf Zimmertemperatur so evakuiert, bis bei erneuter Tiefkühlung der Substanz der Gleichstand der Menisken die vollständige Entfernung der letzten Luftreste anzeigt, und sodann das Gerät unter Vakuum am Stutzen abgeschmolzen. Mittels eines gewinkelten Bügels wird das Aggregat, vollständig in einen Wasserthermostaten tauchend, befestigt. Als solcher dient ein hoher Glaskasten von quadratischer Grundfläche; er ist mit 2 Heizstrecken (1 m sogenannter Heizkordel) zur Grundheizung und einem tief eingeführten Tauchsieder zur Regulierheizung, die über ein empfindliches Kontaktthermometer (Bereich  $50-70^{\circ}$  in  $0,1^{\circ}$ -Teilung) und Relais gesteuert wird, sowie einem in der ganzen Höhe intensiv arbeitenden Rührwerk ausgerüstet. Die Wasserfüllung wird wegen der starken Verdampfungsverluste mittels eines Hebers und eines an die Wasserleitung angeschlossenen Überlaufgefäßes auf konstantem Niveau gehalten. Unter diesen Vorkehrungen ließ sich eine Temperaturkonstanz der gesamten Füllung innerhalb  $0,05^{\circ}$  erzielen.

Zur fehlerfreien Ablesung wurden Manometer und Skala an Hand von 2 Loten (eines vorn, eines seitlich) genau senkrecht ausgerichtet und durch die Vorderwand des Glaskastens hindurch aus 2 m Abstand mit einem durch Libelle genau horizontal gestellten Fernrohr anvisiert, wodurch unter Vermeidung paralaktischer Fehler die Menisken auf 0,1 mm genau festzustellen waren. Die geringen Schwankungen der beiderseitigen Manometerstände nach der Temperatur wurden gemittelt, aus beiden Mitteln als Differenz der Tensionswert gefunden, auf  $0^{\circ}$ -Hg-Säule reduziert und der an besonderem nachgezeichneten Zehntelgradthermometer abgelesenen, aus der Streuung gemittelten Temperatur zugeordnet.

Auf jedem Temperaturpunkt wurden dem vorgelegten Versuchsobjekt stets 5—6 Tage Zeit zur Druckeinstellung belassen, in gleich langen Abständen wurde die Druckkonstanz mehrfach kontrolliert. Am System 10-Hydrat + Lösung wurde außerdem durch intensives Schwenken des Gerätes nach jeder Temperaturänderung oder Kontrollablesung die Einstellung des Sättigungsgleichgewichtes gefördert.

Auf eine weitmöglich präzise Feststellung der  $p$ - $t$ -Größen wurde unter vielfacher Verbesserung der Methode ganz besonderes Gewicht gelegt, nachdem die ersten roheren Messungen gezeigt hatten, daß im fraglichen Gebiet um  $58,2^{\circ}$  die Drucke der gesättigten Lösung und des 10-  $\rightarrow$  5-Hydratabbaus, in der Größenordnung 130 mm liegend, nur um wenige Millimeter differieren.

Tabelle 2 und Abb. 21 verzeichnen die — mit Fleiß aus mehreren unabhängigen Versuchsreihen, zum Teil an erneuerter Füllung, angehäuften  $p$ - $t$ -Paare für die gesättigte 10-Hydratlösung sowie — in geringerer Zahl — die Zersetzungsdrucke von 10-Hydrat zwischen  $58$  und  $59^{\circ}$  C. Letztere verlaufen, wenn extrapoliert, bis über  $60^{\circ}$  — nämlich bis zum Umwandlungspunkte 10-  $\rightarrow$  5-Hydrat — unterhalb der Dampfdrucke der gesättigten 10-Hydratlösung; damit ist un-

Tabelle 2

## Dampfdrucke gesättigter 10-Hydratlösung

$t^\circ$	57,94	57,95	57,99	58,06	58,23	58,33	58,56	58,60	58,65	58,82	58,91	59,42
$p_{\text{mm}}$ korr.	129,4	129,8	130,0	130,3	131,4	131,5	133,1	133,3	133,5	134,7	135,4	138,2

Zersetzungsdrucke  $10 \rightleftharpoons 5$ -Hydrat

$t^\circ$	57,99	58,01	58,24	58,50	58,52	59,00	
$p_{\text{mm}}$ korr.	125,8	126,1	127,3	129,5	129,7	133,0	

abhängig von etwaiger Unsicherheit in der Bestimmung des Übergangspunktes  $10 \rightarrow 4$ -Hydrat endgültig bewiesen, daß, wie erwartet,  $p_{10 \rightarrow 4}$  in diesem Gebiet oberhalb  $p_{10 \rightarrow 5}$  und damit zugleich unterhalb  $p_{5 \rightarrow 4}$  gelegen ist. Nunmehr wurden an Hand der bekannten Beziehung:

$$Q_0 = 4,571 \cdot T [1,75 \log T - \log p + a \cdot T + 6,4808],$$

für deren einzelne Glieder die Bedeutung nicht erst aufgeführt zu

werden braucht, aus  $p_{10 \rightarrow 4 \text{ H}_2\text{O}}$  bei  $58,2^\circ = 131,0$  mm der entsprechende Druck bei  $19,8^\circ$  berechnet; zur genaueren Feststellung des Koeffizienten  $a$ , der bei Hydratgleichgewichten gewöhnlich nahe an  $-0,002$  liegt, wurden die Wertpaare des  $10 \rightarrow 5$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Druckes bei  $58,0^\circ$ :  $126,0$  mm und  $59,0^\circ$ :  $133,0$  mm mit dem früher von uns bestimmten  $p$ -Wert<sup>1)</sup> bei  $19,8^\circ = 10,0$  mm kombiniert, was zu  $a = -0,0017$  führte. Mit diesem Wert wurde sodann berechnet für den Zersetzungsdruck  $10 \rightarrow 4$ -

$\text{H}_2\text{O}$  ( $19,8^\circ$ )  $p = 10,29 \sim 10,3$  mm. Endlich konnte nach der von Wl. OSTWALD<sup>2)</sup> abgeleiteten Beziehung aus der Gleichung:

$$p_{10 \rightarrow 5}^{10-5} \cdot p_{5 \rightarrow 4}^{5-4} = p_{10 \rightarrow 4}^{10-4}$$

jeweils der direkt nicht faßbare Zersetzungsdruck  $5 \rightarrow 4$ -Hydrat berechnet werden, vgl. Tabelle 3.

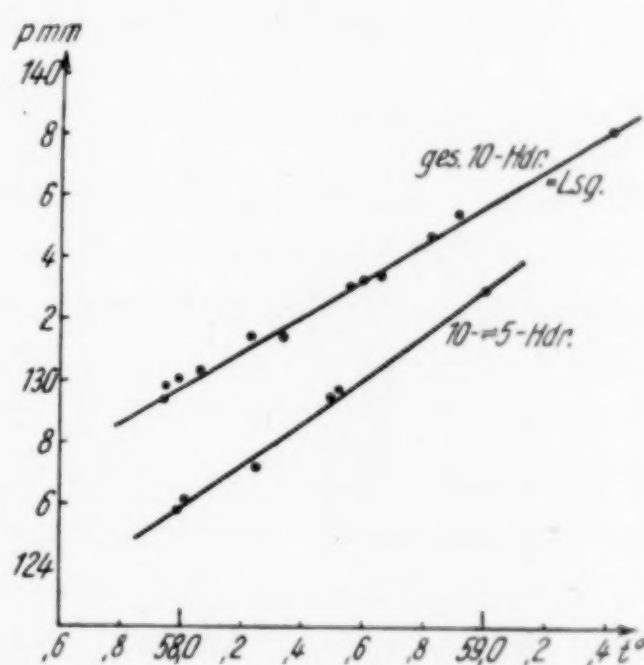


Abb. 21.

$p$   $t$ -Kurven gesättigter 10-Hydratlösung und des  $10 \rightleftharpoons 5$ -Hydratgleichgewichtes

<sup>1)</sup> H. MENZEL, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 4.

<sup>2)</sup> Wl. OSTWALD, Lehrb. d. Allg. Chem. Bd. II, 1. Teil (1911), 538.

Tabelle 3

	$p_{10 \rightarrow 5 \text{ H}_2\text{O}}$	$p_{10 \rightarrow 4 \text{ H}_2\text{O}}$	$p_{5 \rightarrow 4 \text{ H}_2\text{O}}$
19,8° 58,2°	10,0 mm 127,2 mm	10,3 mm 131,0 mm	11,9 mm 151,8 mm
$Q_0$ cal/Mol H <sub>2</sub> O	12 942	12 924	12 834

Endlich wurden die Hydratationswärmen, bezogen auf 1 Mol H<sub>2</sub>O, der Reaktionen 10- → 5-Hydrat und 10- → 4-Hydrat nach der Näherungsgleichung, vgl. oben, und diejenige des Vorganges 5- → 4-Hydrat aus den ersteren nach dem HESS'schen Gesetz

$$(10-5)Q_{0_{10 \rightarrow 5}} + (5-4)Q_{0_{5 \rightarrow 4}} = (10-4)Q_{0_{10 \rightarrow 4}}$$

berechnet und auch in Tabelle 3 verzeichnet.

Messungen und Berechnungen der Zersetzungsdrucke und Hydratationswärmen bestätigen also die Folgerungen aus der Löslichkeitspolytherme, nämlich die Lage dieser Größen in der Reihenfolge

$$p_{10 \rightarrow 5} < p_{10 \rightarrow 4} < p_{5 \rightarrow 4} \text{ und entsprechend } Q_{0_{10 \rightarrow 5}} > Q_{0_{10 \rightarrow 4}} > Q_{0_{5 \rightarrow 4}}$$

und damit die thermodynamische Instabilität des 5-Hydrates auch im Gleichgewicht gegen die Dampfphase. 5-Hydrat müßte hiernach von selbst in 10-Hydrat und 4-Hydrat zerfallen; 10-Hydrat müßte beim Abbau regulär zu 4- und nicht zu 5-Hydrat entwässert werden.<sup>1)</sup> Daß die Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Hydrate in ihrem praktischen Verhalten diese Erwartungen nicht erfüllen, wird einmal daraus verständlich, daß die Zersetzungsdrucke und damit die Reaktionswärmen der Vorgänge 10- → 4- und 10- → 5-Hydrat an sich nur wenig differieren, die Affinitätsunterschiede sich also nur untergeordnet auswirken. Ausschlaggebender als die thermodynamischen Bedingungen sind für den tatsächlichen Reaktionsablauf hier kinetische Verhältnisse, die durch die morphologisch-strukturelle Individualität<sup>2)</sup> der beteiligten Krystallphasen, insbesondere des 4-Hydrates, bedingt sind, etwa in dem

<sup>1)</sup> Nach diesen Erkenntnissen ist auch unsere frühere Bezeichnung „stabiler Abbau“ für die übliche Zersetzungsfolge des 10-Hydrates über 5- nach 2-Hydrat nicht mehr streng zutreffend!

<sup>2)</sup> In diesem Zusammenhang ist die Feststellung W. MINDERS (Z. Kryst., 92 (1935), 306, 308) von Bedeutung, daß unter den drei Biborathydraten (10-, 5-, 4-Hydrat) Kernit die niedrigste, hingegen Pentahydrat die höchste Symmetrie aufweist. Schon dieser Umstand dürfte auf die gegenüber Kernit bevorzugte Bildung des 5-Hydrates trotz metastabiler Bedingungen hinwirken.

Sinne, daß der Bildung des Kernitgitters mit seiner Kettenstruktur — sei es beim Abbau von 10-Hydrat, sei es beim zu erwartenden Zerfall des 5-Hydrates, selbst in Gegenwart von Kernitimpfkeimen, oder auch bei der Kristallisation aus wäßriger Lösung — ungleich stärkere Behinderungen, d. h. höhere Aktivierungswärmen entgegenstehen, als der Bildung des 5-Hydrates.

Hier dürften ähnliche Verhältnisse obwalten, wie sie W. JANDER<sup>1)</sup> für die Reaktionen im festen Zustand erörtert hat, wonicht die Wärmetönung für den Reaktionsverlauf maßgebend zu sein braucht, sondern vielfach Kristallkeimbildung und Aktivierungsenergie die Umsetzung bestimmen. Zum Vergleich zieht er die Kristallisation in Erdalkalisilikatsystemen heran, in denen die Bildung der einfachen, aus durch Metallionen verbundenen  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern bestehenden Orthosilikate leichter vonstatten geht, als die Kristallisation der aus langen, den ganzen Kristall durchlaufenden  $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ -Ketten aufgebauten Metasilikate.

Auf der anderen Seite lassen die Dampfdruckverhältnisse nunmehr verstehen, wieso, wie oben festgestellt, Kernit durch vorgelegten Wasserdampf nicht zum 5-, sondern zum 10-Hydrat aufgewässert wird, was übrigens für die Frage nach der Tinkalkonitbildung aus Kernit in dessen Lagerstätten von Bedeutung ist.

Schließlich wurde versucht, den postulierten Selbstzerfall des Pentahydrates, der bei Zimmertemperatur während vieler Jahre nicht zu beobachten war, bei höherer Temperatur unter Anregung durch geringe Beimengung feinstgepulverten Kernits zu erzwingen, mit folgendem Ergebnis:

Ein innig zerriebenes Gemisch von 1 g Kernit auf 3,5 g Pentahydrat, dessen Pulverdiagramm dominierend die Interferenzen des letzteren und nur schwach die Linien des Kernits aufweist, läßt, in zugeschmolzener Ampulle 4 Wochen bei 58–59° getempert, hernach im Gitterbild neben dem vorherrschenden Kernitdiagramm schwach die Linien des 10-Hydrates erkennen (vgl. Abb. 8, k).

Da zwischen 58 und 59° immerhin nach Lage des Umwandlungspunktes 10- → 4-Hydrat (58,2°) mit dem Schmelzen des 10-Hydrates, also mit der Mitwirkung flüssiger Phase zu rechnen war, wurde der Versuch wiederholt mit einem Gemenge von 0,3 g Kernit auf 7 g Pentahydrat im 56,0°-Thermostaten: nach 8 Wochen Expositionszeit war die Disproportionierung teilweise vollzogen und im Röntgenbild neben das 5-Hydratdiagramm das des Kernits, überlagert von schwachen Interferenzen des 10-Hydrates, getreten (vgl. Abb. 8, l), damit also die aus den Dampfdruckgleichgewichten gefolgerte

<sup>1)</sup> W. JANDER, Angew. Chem. 49 (1936), 881.

Instabilität des praktisch so beständigen 5-Hydrates auch experimentell erwiesen.

## VII. Kristallzüchtungen an Kernit; Vermessung der künstlichen Kristalle

Nachdem die oben beschriebenen Kernitsynthesen bis 2 mm große Krystalle geliefert hatten, bemühten wir uns, für das morphologische Studium größere, gut ausgebildete und zur kristallographischen Vermessung geeignete Exemplare darzustellen. Prinzipiell machte es keine Schwierigkeit, ausgelesene kleine künstliche Kristalle im Bildungsgebiet des Kernits mit gesättigter oder übersättigter Lösung zusammenzubringen und sie unter allmählicher Temperatursenkung anwachsen zu lassen; praktisch liegen die Verhältnisse nicht so einfach. Es genügt nicht allein, daß man sich im Existenzbereich des Kernits bewegt. Denn bei und unterhalb 100°, wo schon die Umwandlung als Träger erkannt wurde, ist auch die Wachstumsgeschwindigkeit der Kernitkristalle sehr gering, die des metastabilen 5-Hydrates hingegen beachtlich größer. Und sobald im Temperaturgefälle die (metastabile) Sättigungskonzentration des 5-Hydrates überschritten ist, wachsen wohl die Kernitkristalle langsam weiter an; unmittelbar daneben kristallisiert aber auch spontan Pentahydrat aus und nimmt in kurzer Zeit die vielfachen Dimensionen der Kernitindividuen an. Es spielt sich hier also der phasentheoretisch an sich unwahrscheinliche Vorgang ab, daß trotz Beiseins der schwerer löslichen stabilen Kristallisation die leichter lösliche metastabile Phase bevorzugt als Bodenkörper entsteht und sich weiter ausbreitet, zufolge ihres ungleich höheren spontanen Kristallisationsvermögens und ihrer größeren Wachstumsgeschwindigkeit, welche beiden Momente wiederum durch die seine Bildung hindernden strukturellen Besonderheiten des Kernitgitters bedingt sein müssen. Daraus ergab sich die Lehre, möglichst oberhalb 110° zu beginnen und die Temperatur des Thermostaten möglichst langsam, etwa einige Zehntelgrad je Tag, zu senken.

**Arbeitsweise:** In einem Zweischenkelgefäß, ähnlich der unten beschriebenen und abgebildeten Art (Abb. 22), wurde in die Kugel des einen Schenkels 10-Hydrat eingebracht, in die andere Kugel das aufzuzüchtende künstliche Kernitkriställchen. Oberhalb der Gabelung wurde der Einfüllstutzen abgeschmolzen und das Gerät in geeigneter Halterung in einen Ölthermostaten eingehängt. Wenn der Ansatz hinreichend eingeschmolzen war, wurde das Gefäß an seiner Halterung vorsichtig so gekippt, daß die Schmelzlösung ohne Bodenkörperteile in den anderen Schenkel floß. In diesem Zustand verweilte das Gerät dann mehrere Tage unter lang-

samer Temperatursenkung im Bad; schließlich wurde die Hauptmenge Mutterlauge wieder vorsichtig in den ersten Schenkel zurückgekippt und ihren anhängenden Resten durch schräge Befestigung des Rohres während etlicher Stunden im Ölbad Gelegenheit gegeben, von den Kernitkristallen vollends abzulaufen. Wir sind uns wohl bewußt, daß die in regelmäßigen Abständen von Hand vorgenommene Drosselung am Thermoregulator im Verein mit den  $\pm 0,05^\circ$  betragenden Thermostatschwankungen kein idealstetiges Temperaturgefälle erzeugen konnte; eine dahin zielende Verfeinerung der Arbeitsweise, wie sie von anderer Seite bei subtilen Kristallzüchtungsversuchen eingeschlagen worden ist, hätte ganz andere apparative Hilfsmittel erfordert.

Auf diese Weise gelang es, vollständig künstliche Kristalle bis etwa 6 mm Durchmesser aufzuziehen (vgl. Abb. 23). Diese Formate auf dem gleichen Wege beliebig größer zu züchten, bliebe nur eine Frage der Geduld und des Müheaufwandes, aber von keinem besonderen wissenschaftlichen Interesse, zumal größere Kristalle immer stärkere

Wachstumsstörungen und Baufehler aufweisen, während solche von mm-Dimensionen besser ausgebildet und zur Vermessung viel geeigneter sind.

Zur Zeitersparnis haben wir nebenher noch einen Kunstgriff angewandt und, uns die Vorarbeit der Natur zunutze machend, auf Bruchstücken des natürlichen Minerals künstliche Flächen aufwachsen lassen. Ausgesucht reine Kernitpaltstücke mit besonders guten Spaltflächen in der Längsrichtung (*b*-Achse) parallel (001) und (100), an beiden Enden aber durch unregelmäßige natürliche, jedenfalls kristallographisch unbestimmte Bruch- oder Gleitflächen begrenzt (vgl. Abb. 24a, linkes Stück), wurden ähnlich, wie oben beschrieben, im Stabilitätsgebiet des Kernits in ge- oder übersättigter Biboratlösung stehend oder schwebend über mehrere Tage einem allmählichen Temperaturgefälle ( $0,5\text{--}0,8^\circ$  je 24 Stunden) ausgesetzt.

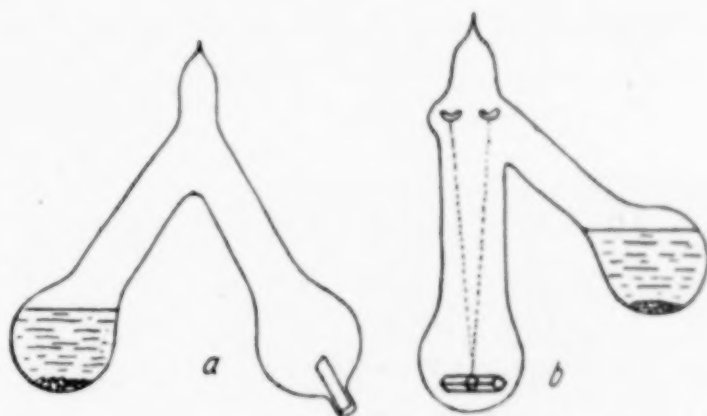


Abb. 22. Zweischenkelgefäße zur Aufzucht von Kernitkristallen

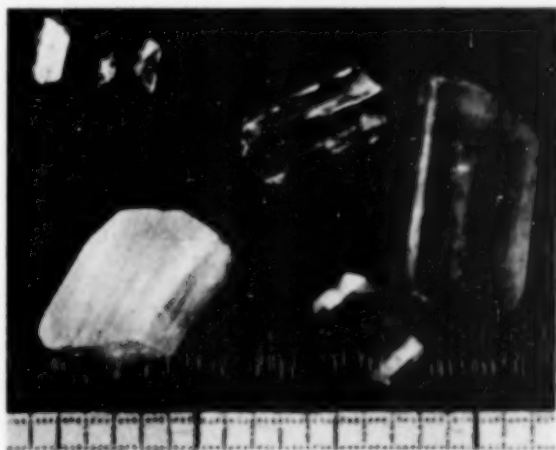


Abb. 23. Total-künstliche Kernitkristalle. 2,5 fach vergr.

Hierbei bewährte sich das Bereich zwischen 110 und 105°; in die eine Kugel des Zweischenkelgefäßes wurde 10-Hydrat mit wenig Wasser gegeben, an die andere Kugel war zur Ausrichtung des Impfkörpers ein kurzes Rohrstück angeblasen (vgl. Abb. 22a). Bei dieser Befestigungsart des Spaltstückes konnte dieses nur an seinem freien Ende unbehindert aufwachsen. Um auch an beiden Enden ein freies Wachstum zu ermöglichen, wurde nebenher das Gerät unter Vergrößerung der einen Kugel dahin abgeändert, daß mittels eines dünnen Platindrahtes ein Kernitstück freischwebend an zwei an der Innenwand aufsitzenden Glashäkchen aufgehängt werden konnte (vgl. Abb. 22b). Im übrigen wurde nach oben mitgeteilter Arbeitsweise verfahren.

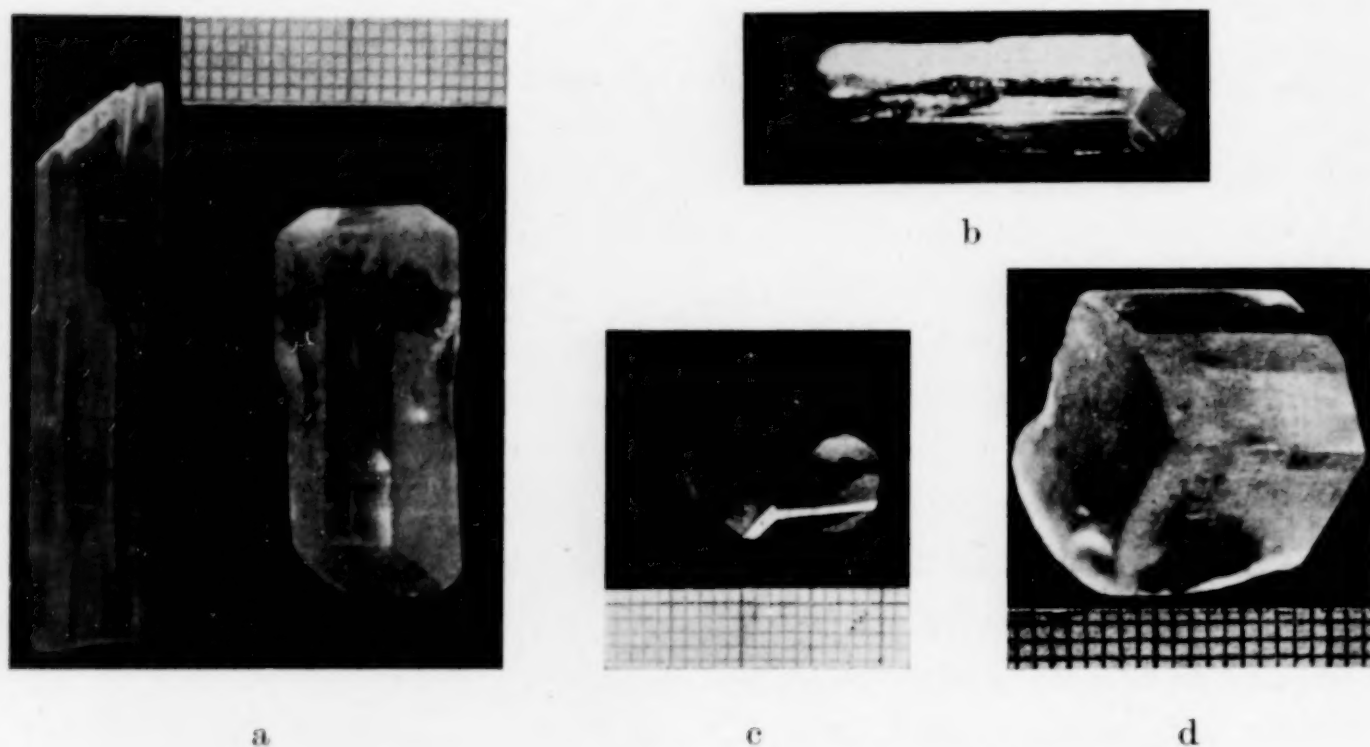


Abb. 24 a—d. Kernitspaltstücke mit aufgezüchteten Flächen

Da bei diesen Versuchen die viel größeren Wachstumsflächen besser mit der Löslichkeitsabnahme im Temperaturgefälle Schritt halten konnten, blieb in der Regel, wenigstens bis 105° herab, die spontane Bildung von 5-Hydrat aus; vielmehr wuchsen die Kernitstücke merklich an den Spaltflächen, ungleich stärker aber an den vorerst rohen Endflächen an und bildeten dort ausgezeichnete, spiegelblank neue Flächen mit scharfen Kanten aus, wovon die Abb. 24, a—d<sup>1)</sup> eine Vorstellung geben. Besonders schön läßt der freischwebend gewachsene Kristall (Abb. 25, a und b) das unterschiedliche Wachstum in den verschiedenen Richtungen erkennen: die um das Spaltstück gezogene Pt-Drahtschlinge ist nahezu vollständig, allerdings nicht tief in die ursprünglichen Spaltflächen eingewachsen; der Anbau an den

<sup>1)</sup> Die Dimensionen dieser und der in den weiteren Abbildungen wiedergegebenen Kristalle sind jeweils aus den mitaufgenommenen mm-Papierstreifen ersichtlich.

Endflächen hingegen ist, wie der Längenzuwachs der Stücke zeigt, sehr viel stärker vorangeschritten und hat zu zahlreichen schön ausgebildeten Flächen geführt, darunter zu einigen Formen, die am Mineral bisher noch nicht beobachtet wurden, vgl. unten.

Als während eines Versuches über Nacht zufällig die Thermostatensteuerung versagte und infolge vorübergehenden Temperaturanstieges die vorerst schon gewachsenen Kristallflächen wieder von der Lösung angegriffen wurden, entstanden unerwartet charak-



a



b

Abb. 25. Freischwebend aufgezüchteter Kernitkristall



Abb. 26. Aufzuehtkristall mit Lösungsfiguren an (100) und ( $\bar{1}00$ )

teristische Lösungsfiguren (vgl. Abb. 26), die der kristallographischen Beurteilung (Symmetrieklasse) zustatten kamen.

Schließlich haben wir — in vereinfachter Arbeitsweise — ähnliche Kernitpaltstücke inmitten der zu 5-Hydratbodenkörper + Lösung einschmelzenden Ausgangssysteme in einem engeren Rohr (vgl. Abb. 27) oder einem Kölbchen (Abb. 28) aufgezüchtet und bekamen ebenfalls gute Flächenneubildung; nur waren die Stücke im unteren Teil unvermeidlich durch Kristallanwüchse seitens des umgebenden feinteiligen Bodenkörpers umkrustet. Je nach Temperaturgebiet, Expositionszeit und Abkühlungsgang ging hierbei auch der umgebende Brei von 5-Hydratkristallen in Kernit über — oder aber wuchs sich, wie es in einem Versuch bei rascherem Temperaturabfall besonders eindrucksvoll geschah, der Kristallschlamm trotz unmittelbarer Berührung mit dem Kernitstück (Abb. 28) zu größeren, morphologisch (die typischen Pseudooktaeder!) und röntgenographisch als solchen erkannten 5-Hydratkristallen aus, aus deren Einbettung sich der gut entwickelte und sogar noch mit dem Anlegegoniometer ver-

meßbare Kernitkristall ohne weiteres herausbrechen ließ, wie Abb. 29 zeigt.

Die kristallographischen Untersuchungen an den total künstlichen und an den aufgezüchteten Kernitkristallen, die der eine

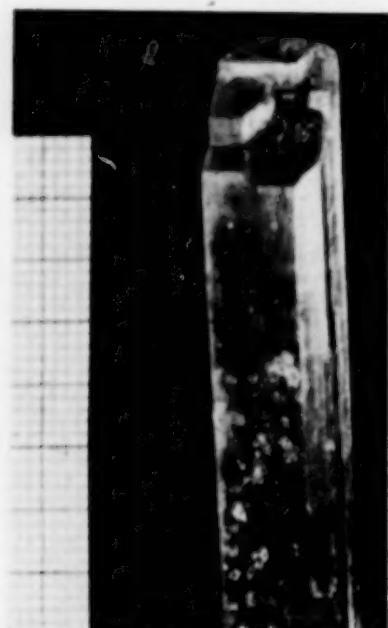


Abb. 27. Aufzuehtkristall  
Vgl. Text



Abb. 28. Inmitten von 5-Hydratkristallen angewachsenes Kernitkristall. Vgl. Abb. 29

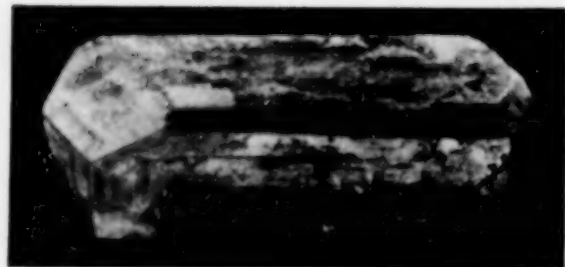


Abb. 29. Kernitkristall, aus der 5-Hydrateinbettung (Abb. 28) herausgebrochen

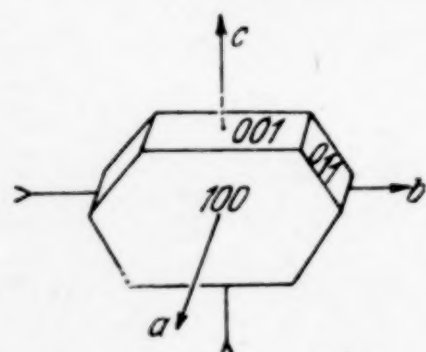


Abb. 30. Tracht der künstlichen Kernitkristalle

von uns (HANS SCHULZ†) selbständig durchgeführt hat, sollen anderenorts ausführlich wiedergegeben, hier deshalb nur kurz in ihren Ergebnissen zusammengefaßt werden.

Die künstlichen Kernitkristalle zeigen — was schon W. T. SCHALLER<sup>1)</sup> an den von R. C. WELLS dargestellten Kriställchen feststellte — eine wesentlich andere Tracht als die natürlichen Kristalle aus Kalifornien. Während letztere vorzugsweise in Richtung der *c*-Achse gestreckt sind (vgl. Abb. 1), weisen die synthetischen immer eine bevorzugte Streckung nach der *b*-Achse und dadurch ein mehr

<sup>1)</sup> W. T. SCHALLER, U.S.A. Geolog. Survey, Prof. Paper 158 (1930), 162.

isometrisches Aussehen auf (vgl. Abb. 30). Aus einer großen Anzahl von Kristallen wurde für das Verhältnis der Ausdehnungen in der  $b$ - und  $c$ -Achse ein Durchschnittswert 3 : 2 gemessen.

Da unter Umständen diese Trachtunterschiede vom Einfluß begleitender Ionen, sogenannter Lösungsgenossen bei der Kristallisation herrühren konnten und als solche nach den vorliegenden Befunden an den Kernitlagerstätten in erster Linie Calciumionen in Frage kommen — erinnert sei an die unmittelbaren Begleitminerale Proberit und Calcit! — wurden Kristallisationsversuche vorbeschriebener Art unter geringen Zusätzen von Calciummetaborat ( $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Degussa, Frankfurt) angesetzt, die wiederum ausgezeichnete Kernitkristalle lieferten, freilich von genau der gleichen Tracht, wie in Abwesenheit von Calciumsalzen. Auf den gleichzeitigen Einbau feiner Nadelaggregate von Probertit in die Kernitkristalle kommen wir später zu sprechen.

An den mehrere Zentimeter großen, mit dem Anlegegoniometer vermeßbaren Aufzuchtkristallen sind als Neubildung die 6 Flächen:  $a \{100\}$ ;  $b \{010\}$ ;  $c \{001\}$ ;  $D \{\bar{1}01\}$ ;  $e \{011\}$  und  $V \{211\}$  festgestellt worden, die auch an den millimetergroßen, total künstlichen Kristallen auftreten. Da aber die augenscheinlich so wohlgestalteten aufgewachsenen Flächen bei genauerer Betrachtung starke Wachstumsstörungen an den Tag legten, verursacht durch den ziemlich raschen und dabei unvollkommen stetigen Temperaturgang bei den Kristallisationsversuchen, wurden die genaueren Vermessungen an den viel besser ausgebildeten kleinen künstlichen Kristallindividuen mit dem zweikreisigen Reflexionsgoniometer von V. GOLDSCHMIDT<sup>1)</sup> durchgeführt. Aber auch bei diesen stellten sich, namentlich an den Fundamentalflächen, noch vielerlei Baufehler heraus, so daß die Auswertung überhaupt nur unter geeigneter Koordinatentransformation durchführbar war.

Kernit kristallisiert im monoklinen System. SCHALLER<sup>2)</sup> beantwortet die Frage nach der Kristallklasse mit der Feststellung, daß seine diesbezüglichen Beobachtungen (Ätzfiguren auf (100), (001), ( $\bar{1}01$ ) auf holodrische Symmetrie, d. h. auf die Symmetrie der monoklin-prismatischen Klasse hinweisen. Diese Annahme findet nunmehr eine weitere Stütze durch das negative Ergebnis des von uns angestellten Bestäubungsversuches, sowie durch die nach (010) bzw. der  $b$ -Achse symmetrische Ausbildung der vorhin erwähnten, an den Flächen (100) und ( $\bar{1}00$ ) beobachteten Lösungsfiguren des in Abb. 26 abgebildeten Kristalls.

<sup>1)</sup> V. GOLDSCHMIDT, Z. Kryst., Abt. A **29** (1898), 333 u. a. O.

<sup>2)</sup> W. T. SCHALLER, Amer. Mineral. **12** (1927), 24; U.S.A. Geolog. Survey, Prof. Paper **158** (1930), 137.

Das Achsenverhältnis ergibt sich aus den künstlichen Kristallen zu  $a:b:c = 1,5112 : 1 : 1,6875$  in guter Übereinstimmung mit SCHALLER'S Feststellung am Mineral zu  $a:b:c = 1,5230 : 1 : 1,6989$ .

Der schiefe Achsenwinkel berechnet sich als Mittel aus — wegen vielfacher Störungen der Flächen — besonders zahlreichen Einzelmessungen zu  $108^{\circ} 51'$ , während SCHALLER am natürlichen Kernit  $108^{\circ} 52'$  fand.

Die von SCHALLER beschriebenen optischen Eigenschaften fanden sich bestätigt; der optische Achsenwinkel ist auch bei den künstlichen Kristallen sehr groß (schätzungsweise  $80^{\circ}$ ), deren optischer Charakter ist negativ.

An unseren künstlichen Kristallen wurden nicht weniger als 19 Formen festgestellt:

Tabelle 4

<u><math>a \{100\}</math></u>	W.	<u><math>m \{2.0.13\}</math></u>	<u><math>V \{211\}</math></u>
$b \{010\}$		$o \{056\}$	$W \{995\}$
<u><math>c \{001\}</math></u>	W.	$v \{057\}$	$X \{4.10.5\}$
$d \{101\}$		$w \{067\}$	$Y \{13.6.7\}$
$D \{\bar{1}01\}$	W.	$T \{079\}$	$Z \{\bar{1}5.8.7\}$
$e \{011\}$	W.	$U \{087\}$	$z \{\bar{4}3.23.26\}$
<u><math>g \{012\}</math></u>			

Unter diesen sind die sieben mit *n.K.* bezeichneten Formen der ersten Spalte bereits an Kristallen bzw. Spaltstücken des natürlichen Kernits durch W. T. SCHALLER erkannt, die mit *W.* vermerkten Formen aber an den von R. C. WELLS synthetisierten Kerniten festgestellt worden, während die beiden übrigen dort noch beobachteten Flächen  $\{322\}$  und  $f \{0 \cdot 2 \cdot 11\}$  an unseren Kristallen nicht auftreten.

Beherrschende Formen, sowohl der natürlichen wie der künstlichen Kristalle, sind die in Tabelle 4 unterstrichenen:  $a \{100\}$ ,  $c \{001\}$ ,  $e \{011\}$  und  $g \{012\}$  — unter diesen sind in beiden Fällen  $e \{011\}$  und  $g \{012\}$  meist gestreift, sogar gerundet ausgebildet —, während  $b \{010\}$  an den künstlichen Kristallen nur selten, und dann nur äußerst schmal vertreten sind. Abgesehen von den ohnehin untergeordnet entwickelten Flächen  $d \{101\}$ ,  $D \{\bar{1}01\}$  und  $m \{2 \cdot 0 \cdot 13\}$  fehlen an den synthetischen Kristallen sämtliche übrigen der 28 am Mineral festgestellten Pinakoide 2. Stellung (Orthodome). Neu erkannt sind an den künstlichen Kristallen weiter die 5 Prismen 1. Stellung (Klinodome)  $o$  bis  $U$  (2. Spalte) und insbesondere die

6 Hemipyramiden  $V$  bis  $z$  (3. Spalte), darunter  $V \{211\}$  in beachtlicher Ausdehnung — Pyramiden fehlen an den natürlichen Kristallen vollständig! —; sie zeichnen sich durch meist fehlerfrei einheitliche Flächenausbildung aus, während sämtliche anderen Formen mehr oder weniger starke, die Vermessung erschwerende Störungen aufweisen.

### VIII. Einiges über zum Kernit in Beziehung stehende Natrium-Calcium- und Calcium-borate

In der Erwägung, daß begleitende Calciumionen als Lösungsgenossen bei der Kristallisation des Minerals die oben erwähnten Trachtunterschiede zwischen natürlichen und künstlichen Kernitkristallen veranlaßt haben könnten — Alkalichloride kommen, da in den Kernitlagerstätten nicht vorhanden, als Lösungsgenossen nicht in Betracht! — wurde ein Kristallisationsversuch vorbeschriebener Art mit einem Ansatz aus 5 g Borax, 1  $\text{cm}^3$  Wasser und einer Spur ( $\sim 0,01$  g) Calciummetaborat  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Degussa, Frankfurt) im Zwischenkelgefäß unter 2tägigem Vorerhitzen auf  $111^\circ$  und einer Temperatursenkung von  $111^\circ$  auf  $107^\circ$  im Verlauf von 5 Tagen angestellt. Dabei waren an den Wänden der zweiten Kugel bestgestaltete, bis 2 mm große Kernitkristalle aufgewachsen, allerdings von der gleichen Tracht wie bei calciumfreien Ausgangssystemen. Bei der mikroskopischen Beobachtung im durchfallenden Licht zeigten sich nun aber im Innern der Kernitkristalle zahlreiche Büschel feinsten

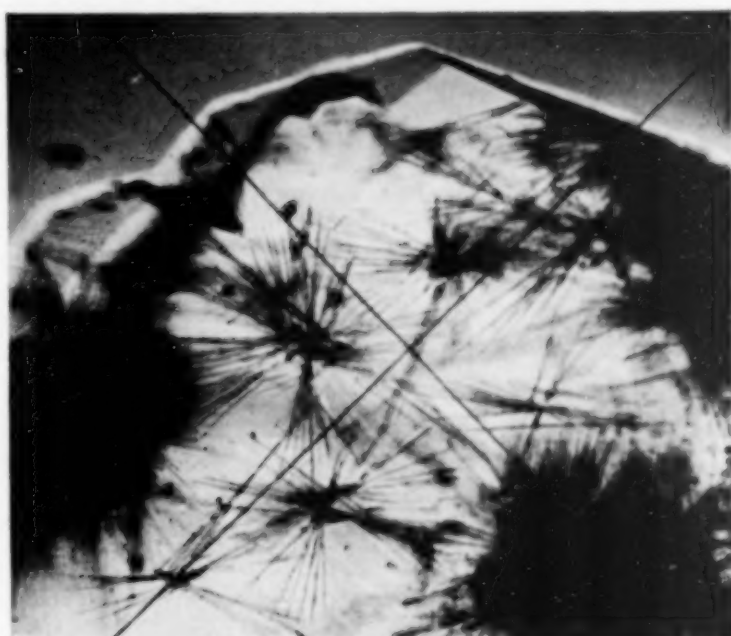


Abb. 31. Proberrit,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , eingewachsen in synthetischen Kernit. 30 fach vergr.

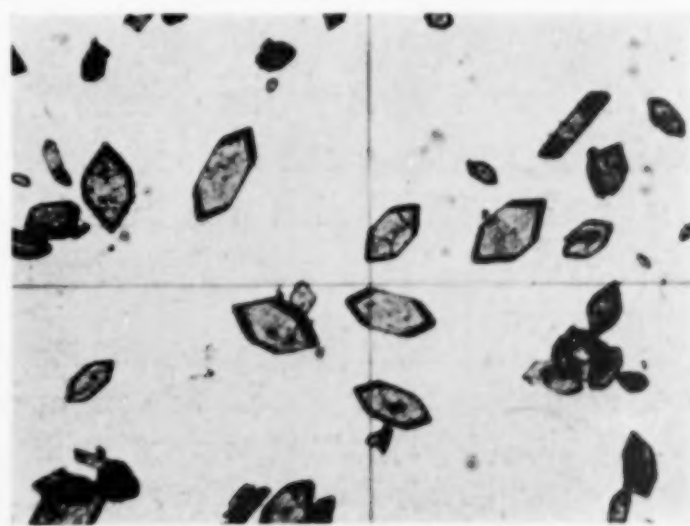


Abb. 32. Calciummonoborat  $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . 70 fach vergr.

Nadeln eingewachsen (Abb. 31). Von vornherein war es unwahrscheinlich, daß diese Einschlüsse aus umkristallisiertem Ca-Monoborat bestehen, dessen dem Versuch beigegebenes 6-Hydrat in ausgezeichneten tetragonalen Kristallen<sup>1)</sup> (vgl. Abb. 32), auftritt, vielmehr schien es sich um die Neubildung eines Natrium-Calciumborates, Ulexit oder eher Probertit, zu handeln, der durch Anreicherung und Reindarstellung der Kristallnadeln unter veränderten Ansätzen, sonst aber gleichen äußeren Bedingungen nachzugehen war.

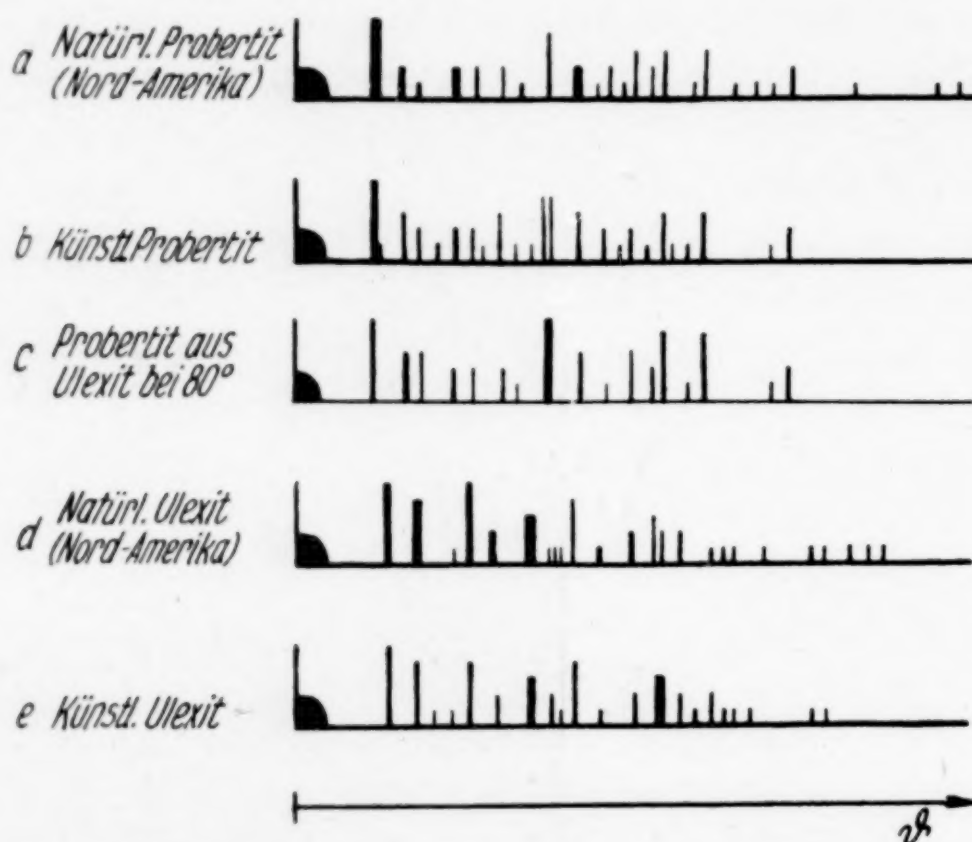


Abb. 33. Debyeogramme kristalliner Phasen innerhalb des Systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$

Bei 5tägigem Erhitzen auf  $105^\circ$  eines Gemisches von 4,9 g Borax + 1,5 g  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit 1,5 g oder mit 4 g Wasser ergaben sich als Reaktionsprodukte innige, schwer trennbare Gemenge von dichtverfilzten Nadelbüscheln mit wenig Mutterlauge und vielen Natriumbiboratkristallen.

Indem wir aber das gleiche Boratgemisch, mit 9 g Wasser versetzt, 8 Tage lang auf  $105^\circ$  hielten, entwickelten sich neben nur ganz wenig Boraxkristallen inmitten hinreichender Mutterlauge (etliche Kubikzentimeter) ganz überwiegend die angestrebten, teilweise zu

<sup>1)</sup> Nach Feststellung von Prof. RIMANN: Kristallform: tetragonal, ähnlich den einfachen Formen von Zirkon oder Xenotim. Flächenkombination von  $\{100\}$  und  $\{111\}$ , untergeordnet auch  $\{0kl\}$ ; selten Durchkreuzungszwillinge nach einer  $(0kl)$ -Fläche. Spaltbarkeit: nicht beobachtet. Optische Eigenschaften: optisch negativ ( $c = a$ ). Lichtbrechung:  $\epsilon_{\text{Na}}$  zwischen 1,502 und 1,505,  $\omega_{\text{Na}}$  zwischen 1,505 und 1,520. Doppelbrechung: gering, graue und gelbe Farben 1. Ordnung.

Büscheln vereinigten Nadelkristalle, die durch Waschen mit kaltem Wasser unschwer von Mutterlauge und leichter löslichen Natriumboraten zu befreien waren. Analytisch und röntgenographisch gab sich die neue Kristallphase eindeutig als Probertit (Kramerit)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , das Begleitmineral des Kernits, zu erkennen (vgl. Abb. 33, a, b).

Abb. 34 zeigt diesen synthetischen Probertit in mikroskopischer Ansicht neben Abb. 35, einer Schaustufe von natürlichem Probertit von Muroc, Rich District, Kern County, Kalifornien, aufgewachsen auf tonigem Tuff. Die Kristallographie des Probertits ist eingehend von W. T. SCHALLER<sup>1)</sup> behandelt worden.

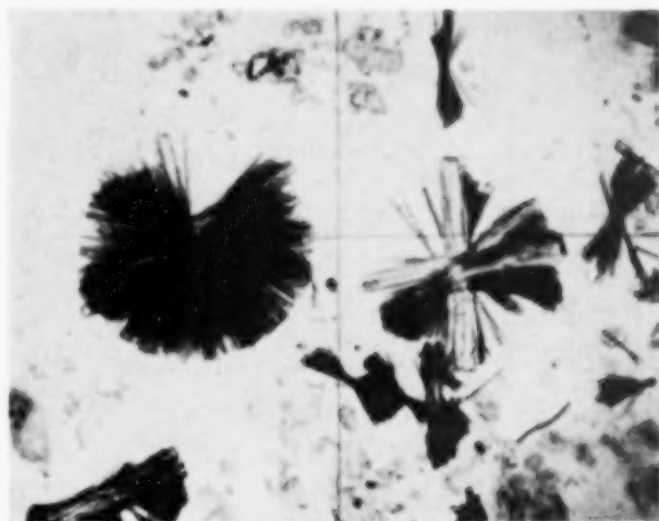


Abb. 34. Synthetischer Probertit  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . 30fach vergr.

Wir messen dieser Probertitsynthese im Bereich zwischen 100 und 110° eine gewisse Bedeutung insofern bei, als sie hier erstmalig nur mit Ausgangsstoffen verwirklicht ist, deren Bau keine im Probertit selbst enthalten sind. W. T. SCHALLER<sup>1)</sup> hat Probertit in Anlehnung an Versuche von VAN'T HOFF<sup>2)</sup> unter ganz anderen Bedingungen dargestellt; er hat Gemische von 2 Teilen Ulexit und 1 Teil Borax inmitten



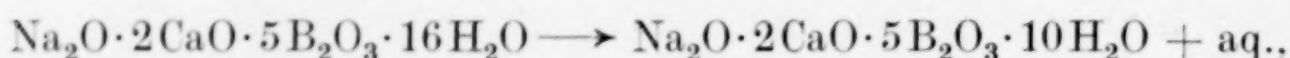
Abb. 35. Natürlicher Probertit auf Tuff aufgewachsen. 1 : 1,5

gesättigter NaCl-Lösung 8 Tage im geschlossenen Rohr auf 90° erhitzt und das neben  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen angefallene Reaktionsprodukt, eine einheitliche feinfaserige Masse, nach analytischer Zusammensetzung und optischen Eigenschaften als Probertit iden-

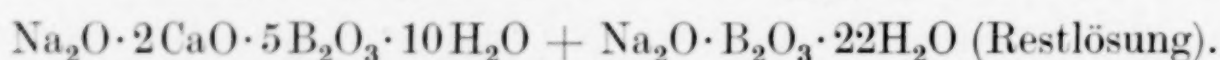
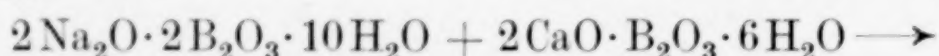
<sup>1)</sup> W. T. SCHALLER, U.S.A. Geolog. Survey, Prof. Paper 158 (1930), 139f.; 145.

<sup>2)</sup> J. H. VAN'T HOFF, Ber. Berl. Akad. 1907, 303.

tifiziert. Seine Synthese läuft also auf eine Hydratumwandlung Ulexit  $\rightarrow$  Probertit in Gegenwart artfremder, an den Kernitlagern nicht beteiligter Ionen (NaCl!) hinaus:



während sich unsere Darstellung aus einfacheren Bausteinen vollzieht nach:



Wahrscheinlich hat VAN'T HOFF bei von Ulexit ausgehenden und auf Franklandit ( $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) abzielenden Versuchen um  $63^\circ$  in seinem in Nadelbüscheln kristallisierten Produkt der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (laut Analyse 1 : 1,874 : 4,986 : 7,680 nach Auswaschen und Trocknen) einen etwas unreinen, angewitterten künstlichen Probertit in Händen gehabt, dessen mineralisches Vorkommen ihm damals (1907) noch unbekannt sein mußte, mit dessen Möglichkeit er immerhin rechnete. Denn es wäre unwahrscheinlich, daß die Entwässerungsreaktion des Ulexits bei einer tieferen Temperatur ( $60^\circ$ , VAN'T HOFF) zu einem niederen, überdies sonst und bis heute unbekannten (8-)Hydrat führt, als diejenige bei höherer Temperatur ( $90^\circ$ ), zumal SCHALLER in gesättigter Kochsalzlösung gearbeitet hat, die bekanntlich Hydratumwandlungspunkte wesentlich nach unten verschiebt.

Neben der Bildung des Probertits interessierte uns im Rahmen der Kernitstudien die Darstellung des höheren Na-Ca-Borathydrates Ulexit ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ), auf das sich (vgl. unten) eine Theorie der Entstehung der kalifornischen Natriumboratlager gründet.

Ulexit erhielten wir, indem wir Gemische von 13,5 g Borax und 4,15 g  $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit 100 g Wasser im  $20^\circ$ -Thermostaten schüttelten. Nach 67 Tagen zeigten sich im Bodenkörper neben anderen Gebilden bereits winzige Nadelchen, nach insgesamt 119 Tagen waren nur mehr solche kleinste Nadeln neben Lösung vorhanden, nur an den Glaswänden hatten sich vereinzelt sechseckige tafelförmige, als Borax festgestellte Kristalle angesetzt. Der Kristallschlamm wies sich nach Auswaschung und Lufttrocknung röntgenographisch (vgl. S. 198, Abb. 33, *d* u. *e*) und analytisch eindeutig als Ulexit aus:

	(Na <sub>2</sub> O + CaO)			B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			H <sub>2</sub> O	
	%	Mol		%	Mol		%	Mol
Gef.	21,54	(als Diff.)		42,75			35,71	
				5		:	16,15	
(d. Titr. best.)	3,023		:	5				
Ber.	21,48 %			42,96 %			35,56 %	
	3		:	5		:	16	

Der bei 40° über 60 Tage wiederholte Darstellungsversuch brachte ebenfalls neben vereinzelt sechseckigen Täfelchen (Borax) eine überwiegende Suspension feinsten Kristallnadelchen, die sich, lufttrocken analysiert (Äquivalentverhältnis Basen : Borsäure = 3 : 5,079; 42,99%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; theoretische Werte vgl. S. 200 unten!) und dem Pulverdiagramm nach wiederum als Ulexit herausstellten. Die Kristallnadelchen sind außerordentlich klein und im getrockneten Zustand innig zu Klümpchen verfilzt, so daß ihre Morphologie durch die Mikroaufnahme am wieder aufgeschlämmten Trockenprodukt (vgl. Abb. 36) selbst bei starker Vergrößerung nur unvollkommen wiedergegeben wird. Kristallographisch ist Ulexit unlängst von J. MURDOCH<sup>1)</sup> untersucht worden.

Die Synthese des Ulexits (Boronatrokalzits) ist an sich nicht neu, nur haben die früheren Darsteller unter wesentlich anderen Verhältnissen gearbeitet. M. A. DE SCHULTEN<sup>2)</sup> ließ  $\text{CaCl}_2$ -Lösung auf gesättigte Boraxlösung in der Kälte einwirken; J. H. VAN'T HOFF<sup>3)</sup> ließ bei 25° Calciumborate zum Teil unter Borsäurezusatz mit Boraxlösungen reagieren, die außerdem an NaCl angereichert oder gesättigt waren, unter Umständen noch Alkalisulfate enthielten. Im Rahmen seiner bekannten

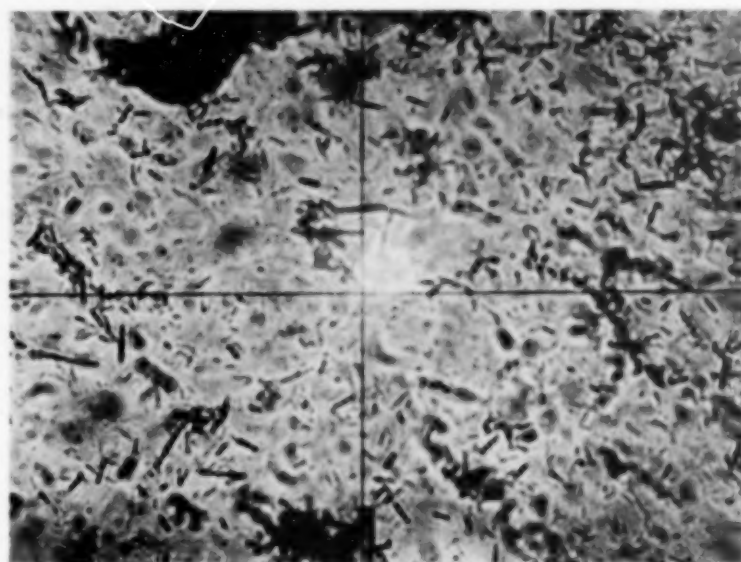


Abb. 36. Synthetischer Ulexit,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . 150fach vergr.

Untersuchungen über die Bildung ozeanischer Salzablagerungen glich er seine Versuche den dortigen Reaktionsumständen durch Heranziehung entsprechender Begleitsalze, wie Alkalichloride und Sulfate, an. Innerhalb von chlorid- und sulfatfreien Ca-Na-Borat-systemen ist die Ulexitdarstellung, soweit ersichtlich, bisher nicht versucht worden.

Wenn VAN'T HOFF inmitten gesättigter NaCl-Lösung die obere Bildungstemperatur des Boronatrokalzits (Ulexits) auf etwa 65–70° abschätzt, die untere Bildungsgrenze seines „neuen Natriumcalciumborates“, in dem wohl Probertit zu ersehen ist, in Boraxlösung auf etwa 63°, in Anwesenheit von KCl, NaCl, Borax und Glaserit auf etwa 51°, so versuchten wir, unter Ausschluß begleitender Fremdsalze, wie Chloride, Sulfate, die in den kalifornischen Na-Boratlagern fehlen, einen ersten Einblick in die Umwandlungsreaktion  $\text{Ulexit} \rightleftharpoons \text{Probertit}$  zu gewinnen.

<sup>1)</sup> J. MURDOCH, Amer. Mineral. 25 (1940), 210.

<sup>2)</sup> M. A. DE SCHULTEN, Compt. rend. 132 (1901), 1576.

<sup>3)</sup> J. H. VAN'T HOFF, Ber. Berl. Akad. 1906 II, 569. NB. Die Akademieabhandlungen VAN'T HOFF's sind zusammengestellt in: „Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen“. Leipzig 1912. Akad. Verlagsges. m. b. H.

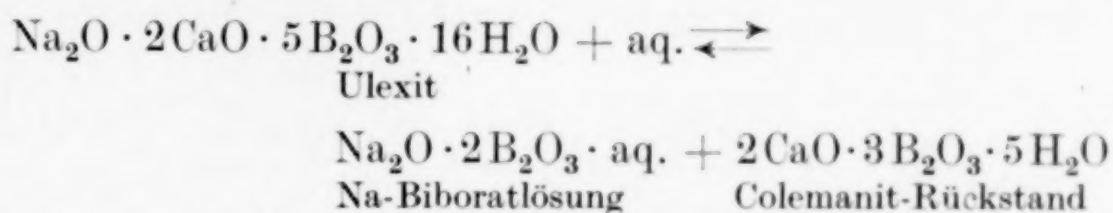
Das Zersetzungsgleichgewicht gegen den Dampfraum gedachten wir im Tensimeter durch isobaren Abbau des Ulexits zu verfolgen. Die ersten 10-mm-Einstellungen lagen nahe bei 50° und aufwärts; mit zunehmender Wasserabgabe stiegen die 10-mm-Temperaturen weiter an. Die Druckeinstellungen wurden zugleich derartig verzögert und träge, daß die weitere Durchführung nicht abgewartet werden konnte. Zur rascheren Übersicht wurde daraufhin Ulexit über KOH, anschließend über  $P_2O_5$  im Vakuumexsikkator entwässert; erst nach 15 Monaten war der Wassergehalt auf 10,7 Mol. abgesunken; in diesem Stadium aber läßt das Röntgendiagramm noch nicht eindeutig die Interferenzen des Probertits erkennen.

Andererseits wurde reiner, trockener Ulexit je 5 Wochen in verschlossener Ampulle bei 100°, 80° und 58° exponiert, ohne daß anschließend irgendwelche, von Hydratumwandlung zeugende Veränderung festzustellen war. Sobald aber dem Ulexit eine Wenigkeit Probertit beigemischt und das Gemisch leicht durchfeuchtet war, vollzog sich bei 100° und 80° binnen 4 Wochen, erkennbar an der zunehmenden Verflüssigung des Rohrinhaltes, am Auftreten viel größerer nadelförmiger Kristalle und am veränderten Röntgenbild, glatt der Übergang zum Probertit (vgl. S. 198, Abb. 33, c). Das Ausbleiben der Umwandlung bei einem entsprechenden 56°-Versuch über 3 Wochen trotz beigefügten Impfstoffes, sowie bei 10 tägigem Schütteln von Ulexit (mit wenig Probertit) in 20%iger Boraxlösung bei 70° erlaubt noch keine Schlüsse auf die untere Bildungsgrenze des Probertits, da in beiden Fällen gleichlaufende, aber mit Probertit und wenig Ulexit angesetzte Versuche ebensowenig am Reaktionsprodukt den entgegengerichteten Übergang von Ulexit nach Probertit röntgenographisch erkennen ließen; die offensichtliche Trägheit der beiderseitigen Umwandlungen erfordert entsprechende Reaktionszeiten.

Aus diesen wenigen rohen Sondierungen entnehmen wir vorläufig, daß in Abwesenheit fremder, Umwandlungspunkte beeinflussender Salze und in Gegenwart nur geringer Mutterlaugenmengen und damit unter Ausschluß weitergreifender Aufspaltungsreaktionen das Existenzbereich des Probertits bestimmt unter 80° herunterreicht und sich unterhalb das des Ulexits anschließt. Zugleich zeigen die Versuche, daß sich Ulexit, namentlich wenn frei von Impfkernen und in trockenem Zustand, beträchtlich über seinen Übergangspunkt erhitzen läßt; solch hartnäckiger Beständigkeit metastabiler Zustände begegnet man noch viel auffälliger an den einfachen Ca-Borat-hydraten.

Eine strengere Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse in wäßriger Eigenlösung sowohl wie in Boraxlösung, den Bildungsbedingungen der Kernitlager entsprechend, ist in Angriff genommen.

Endlich berührt sich mit dem Kernitproblem die von amerikanischen Forschern, W. F. FOSHAG<sup>1)</sup>, L. F. NOBLE<sup>2)</sup>, H. S. GALE<sup>3)</sup> und weiter von W. T. SCHALLER<sup>4)</sup> der Bildung des Colemanits und der Na-Boratlager in Kalifornien zugrunde gelegte Aufspaltungsreaktion des Ulexits nach



Schon die klassischen Untersuchungen VAN'T HOFF's<sup>5)</sup> lehren, daß die Hydrolyse des Boronatrocalcits keineswegs durchweg diesem Reaktionsschema folgt, vielmehr je nach Umständen, wie Temperaturgebiet, Salzbegleitern und Animpfungen [mit Rücksicht auf „eine unbesiegbare, mitunter alle Verwandlung ausschließende Resistenz“ (VAN'T HOFF!) metastabiler Kristallphasen] auch andere Hydratstufen der Colemanitreihe, oder auch Calciumborate von ganz anderem Molverhältnis liefern kann.

Um dies zu erläutern: inmitten gesättigter Kochsalzlösung und nach Animpfen mit Colemanit geht Ulexit mit Sicherheit von 83° ab bis 25° in Colemanit über, eine zweckmäßige Darstellungsvorschrift gibt VAN'T HOFF für 70° an; andererseits erhielt er aus Boronatrocalcit bei 110° in einer an NaCl u.  $\text{CaCl}_2$  gesättigten Lösung, bei 100° aus Ulexit in reichlichem Volumen Wasser, aber auch bei tieferen Temperaturen bis Zimmertemperatur Pandermit  $4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; schließlich bei 90° in Systemen unter geringem Borsäurezusatz nach Einimpfen Dicalciumtriborat-Heptahydrat, bei 60° aber nach Impfung das Nonahydrat  $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Nonahydrat konnte er wiederum bei 83° inmitten verdünnter Borsäurelösung zu Colemanit entwässern.

Wieder um die Verhältnisse unter Einwirkung reinen Wassers bemüht, haben wir 5 g unseres künstlichen Ulexits (vgl. oben) mit 130 cm<sup>3</sup> Wasser bei 40° geschüttelt, nach 8 Tagen den Rückstand abfiltriert (Filtrat titriert: Basen : Borsäure = 1 : 1,99) und ihn dann erneut 11 Tage mit 130 g  $\text{H}_2\text{O}$  geschüttelt (Filtrat 1 : 1,93); nunmehr zeigte sich der Bodenkörper einheitlich in ausgezeichneten, in Abb. 37 wiedergegebenen Kristallen ausgebildet (optisch zweiachsig negativ); die dem Strukturdiagramm nach (Abb. 38, a) nicht Colemanit sein konnten, nach Lufttrocknung laut Analyse kein Alkali mehr enthielten,

<sup>1)</sup> W. F. FOSHAG, Econ. Geol. **16** (1921), 199, 212.

<sup>2)</sup> L. F. NOBLE, U.S.A. Geolog. Survey Bull. **785** (1926), 47, 50, 51.

<sup>3)</sup> H. S. GALE, Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Trans. **13** (1920), 449 flg.

<sup>4)</sup> W. T. SCHALLER, U.S.A. Geolog. Survey Bull. **871** (1936), 104.

<sup>5)</sup> J. H. VAN'T HOFF, l. c. u. folgende, auch Ber. Berl. Akad. **1906** II, 690.

vielmehr mit 23,08% CaO, 43,28% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 33,64% H<sub>2</sub>O (Differenz) die Zusammensetzung 2CaO : 3,02 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 9,07 H<sub>2</sub>O erwiesen.

Die Ulexithydrolyse wurde unter sonst gleichen Bedingungen bei 55° wiederholt. Nach 6 Tagen war neben der Neubildung noch Ulexit vorhanden; der Rückstand wurde weitere 7 Tage mit 130 cm<sup>3</sup> Wasser geschüttelt und zeigte sich dann einheitlich umgesetzt zu den

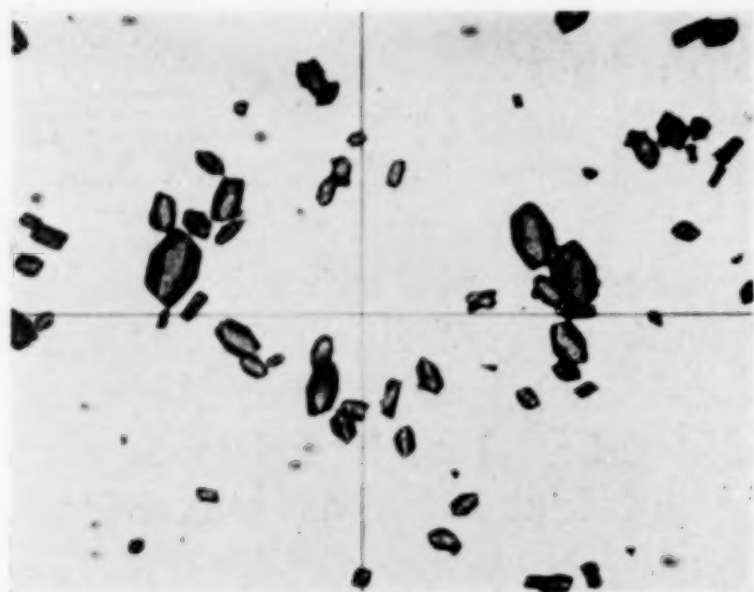


Abb. 37. Dicalciumtriborat-9-Hydrat, synthetisch. 70fach vergr.

gleichen klaren und charakteristischen Kristallen, die diesmal, wohl schärfer getrocknet, mit 23,94% CaO und 43,04% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das Verhältnis 2CaO : 2,90 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 8,59 H<sub>2</sub>O ergaben.

Ein Dicalciumtriborat-9-Hydrat ist als Mineral nicht bekannt (Inyoit 2 : 3 : 13; Meyerhofferit 2 : 3 : 7; Colemanit 2 : 3 : 5!), hingegen von MEYERHOFFER und VAN'T HOFF<sup>1)</sup> dargestellt worden; sie erhielten es aus

CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, Borsäure und Wasser bei 100°, sowie durch Hydrolyse von Ulexit bei 60° unter Einimpfen<sup>2)</sup> und kennzeichneten die wohlgestalteten Kristalle als „augitähnlich“.

Herr Prof. RIMANN hat unlängst unsere Kristalle freundlicherweise untersucht und erkannt, daß die Flächenkombination {1 1 0}, {0 k l} vorwiegend, daneben untergeordnet {0 1 0} und {0 0 1} (schmal) bzw. {1 0 1} diesen monoklinen Kriställchen in der Tat ein an Augite erinnerndes Formenbild verleiht. Optische Eigenschaften: zweiachsig negativ. Achsenwinkel groß. Maximale Auslöschungsschiefe in der vertikalen Zone 35°. Lichtbrechung:  $n_{Na}$  für  $\alpha$  und  $\gamma$  zwischen 1,505 und 1,523 liegend. Doppelbrechung: niedrig (Farben erster Ordnung).

Hatten wir damit zwar nicht das erwartete 5-Hydrat, aber doch den nämlichen Borattypus erhalten, so ließen wir das 9-Hydrat im Exsikkator über KOH und später über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entwässern. Nach 22 Monaten war der Wassergehalt auf 5,1 Restmol H<sub>2</sub>O zurückgegangen, und der Rückstand zeigte im Röntgenbild neben Interferenzen des Ausgangsproduktes vorherrschend das Diagramm des Colemanits, wie aus Abb. 38, b im Vergleich mit dem Gitterbild eines mineralischen Colemanits aus Kalifornien (Abb. 38, e) ersichtlich.

<sup>1)</sup> W. MEYERHOFFER u. J. H. VAN'T HOFF, Liebigs Ann. Chem. **351** (1907), 105.

<sup>2)</sup> J. H. VAN'T HOFF, Ber. Berl. Akad. **1906** II, 689.

Das 9-Hydrat der Colemanitreihe blieb bei 8wöchiger Exposition auf  $80^\circ$  in durchfeuchtetem Zustand unverändert (Pulverdiagramm!), während es VAN'T HOFF<sup>1)</sup> bei  $83^\circ$  in Berührung mit Borsäurelösung in Colemanit umzusetzen vermochte. Indem wir es aber, mit Wasser angeteigt und mit wenig Colemanitpulver als Impfstoff

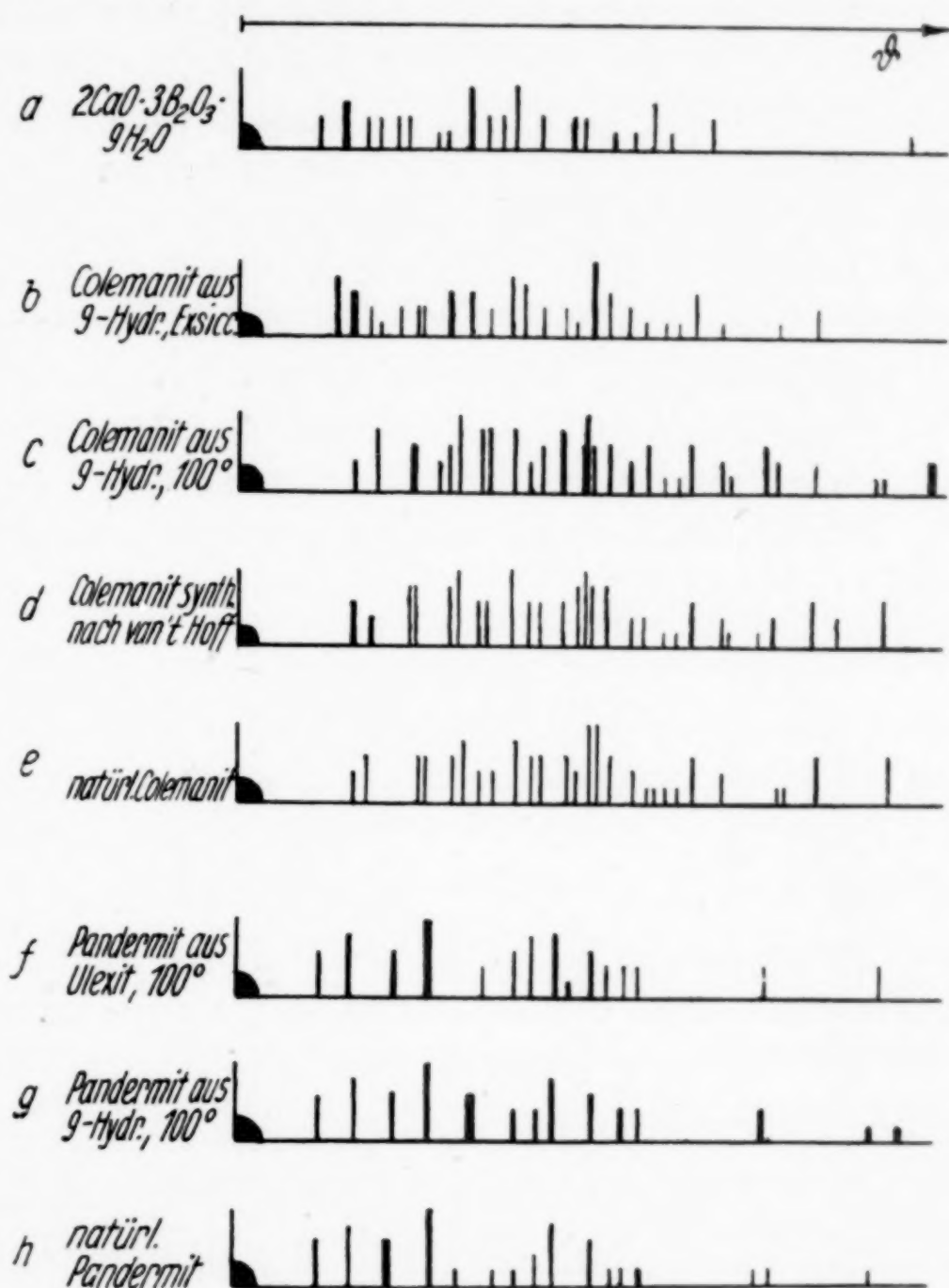


Abb. 38.

Debyeogramme kristalliner Phasen innerhalb des Systems  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$

vermengt, 30 Tage auf  $100^\circ$  hielten, wurde es vollständig in Colemanit umgesetzt (vgl. Abb. 38, c); eine gleichbehandelte Probe, aber ohne Impfkörper, führte zur Bildung von Pandermit (vgl. Abb. 38, g).

Nebenher haben wir nach den Angaben VAN'T HOFF's<sup>2)</sup> aus Ulexit in Kochsalzlösung bei  $70^\circ$  Colemanit dargestellt, und in zwar

<sup>1)</sup> J. H. VAN'T HOFF, Ber. Berl. Akad. 1907 II, 653.

<sup>2)</sup> J. H. VAN'T HOFF, Ber. Berl. Akad. 1906 II, 690.

kleinen, aber gut ausgebildeten Kriställchen erhalten und diese durch ihr Röntgenbild identifiziert (vgl. Abb. 38, *d*).

Endlich wurden die Hydrolyseversuche am Ulexit in rein wäßriger Suspension auf 75° (Soxhletextraktion) und 100° (Siedebad, Quarzkolben, Rückflußkühler) ausgedehnt. Bei 75° zeigte nach 6 Tagen der Extrakt mit dem Molverhältnis 1 : 2,24 einen größeren Borsäureanteil als Biborat, der (feucht analysierte) Rückstand mit  $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 3,988 : 5,00$  eine dem Pandemit entsprechende Zusammensetzung, war aber amorph und wies im diffusen Röntgenbild noch keine Pandemitlinien auf. In den 100°-Versuchen wurden Rückstände von der Zusammensetzung (nach Lufttrocknung) 4 : 5,072 : 8,576 bzw. 4 : 5,164 : 12,89 erhalten, die nunmehr (vgl. Abb. 38, *f*) das gleiche Pulverdiagramm wie mineralischer Pandemit (Pandema, Kleinasien, Abb. 38, *h*), lieferten. Der wechselnde Wassergehalt bei gleicher Struktur ist bei der am Pandemit zum Teil als osmotisch (zeolithisch) erkannten Wasserbindung<sup>1)</sup> nicht verwunderlich.

Insgesamt lehren unsere wenigen orientierenden Befunde, die überdies mit den klassischen, allerdings ganz auf die Verhältnisse der Salzlagerstätten zugeschnittenen Versuchen VAN'T HOFF's in Einklang stehen, und sie unter anderem durch die neu herangezogene röntgenographische Diagnose ergänzen:

1. daß unter Laboratoriumsbedingungen bei Einhaltung geeigneter Umstände wohl die Hydrolyse des Ulexits zu Calciumboraten der Colemanitreihe, ja direkt oder mittelbar zum Colemanit selbst führen kann,

2. daß im übrigen aber zufolge oben genannter Momente die Umsetzung des Ulexits in verschiedenster Richtung zu verlaufen vermag,

3. daß wir auch heute noch von einer lückenlosen Kenntnis der hier obwaltenden Gleichgewichtsverhältnisse unter Berücksichtigung aller in Betracht kommenden Begleitsalze weit entfernt sind, überdies die verhältnismäßig kurzfristigen Laboratoriumsversuche oft wohl einen scheinbaren Endzustand unter metastabilen Verhältnissen vortäuschen, ohne in endlicher Zeit bis zu eigentlichen stabilen Endsystemen vorzudringen.

<sup>1)</sup> A. GUTBIER, G. F. HÜTTIG u. G. LINCK, Zur Kenntnis des Pandemits. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **32** (1926), 79.

Wo aber alle geologischen Prozesse über größenordnungsmäßig mit Laboratoriumsversuchen absolut nicht vergleichbare Reaktionszeiten verlaufen, ist bei allen Schlußfolgerungen aus diesen auf jene die nötige Vorsicht geboten.

Ohne näheres Eingehen sei kurz erwähnt, daß sich in den letzten Jahren seit Erschließung der Boratlager von Inder russische Autoren (KURNAKOW, NIKOLAEV, CELISCEVA, GODLEWSKI, SALIVANOVA u. a.) mit der Paragenese der Boratminerale und mit den Umsetzungen im System  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$  beschäftigt haben.

### IX. Zur Frage nach der Entstehung der Kernitlager in Kalifornien

Mit der mineralogischen Untersuchung des neuentdeckten Minerals und der geologischen Erforschung seiner Lagerstätten mußte zugleich die Frage nach seinem Ursprung und seinem Bildungsprozeß lebendig werden. So entwickelt W. T. SCHALLER<sup>1)</sup> am Schluß seiner schon öfter genannten grundlegenden Studie unter Verwertung der ihm von TH. CRAMER, dem Chefchemiker der Pacific Coast Borax Co., Wilmington, Kalifornien, mitgeteilten Ideen und der Vorstellungen von W. F. FOSHAG<sup>2)</sup>, L. F. NOBLE<sup>3)</sup> und H. GALE<sup>4)</sup> über die Entstehung der seit langem ausgebeuteten kalifornischen Colemanitablagerungen eine erste vorläufige Hypothese der Kernitbildung, soweit eine solche damals in Ermangelung jeglicher systematischer Unterlagen hinsichtlich der Beziehungen des Kernits zu den anderen Biborathydraten, und nur gestützt auf die singulären, R. C. WELLS geglückten Syntheseversuche — die überdies eher geeignet waren, die Genesis zu verschleiern, als sie aufzuklären — überhaupt möglich war. Zwei spätere Arbeiten W. T. SCHALLER's<sup>5)</sup> haben dann dieses erste mutmaßliche Bild erweitert und abgerundet.

Wesentlich in den Ausführungen W. T. SCHALLER's erscheint vor allem seine Annahme, daß der Kernit nicht primär in offenen Becken, wie den „playas“ oder „dry lakes“ des kalifornischen Wüstengebietes aus borathaltiger Sole, ähnlich dem Borax in den Boraxseen, auskristallisiert, sondern durch thermische Metamorphose aus einem vorhandenen, tief unter Tag liegenden „Urboraxlager“ hervorgegangen ist, worauf auch die enge Nachbarschaft, ja das Ineinandergreifen

<sup>1)</sup> W. T. SCHALLER, U.S.A. Geolog. Survey, Prof. Paper 158 (1930), 165.

<sup>2)</sup> W. F. FOSHAG, Econ. Geol. 16 (1921), 199, 212.

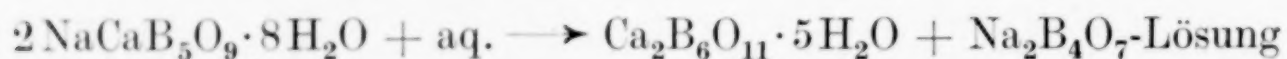
<sup>3)</sup> L. F. NOBLE, U.S.A. Geolog. Survey Bull. 785 (1926), 47, 50, 51.

<sup>4)</sup> H. S. GALE, Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Trans 13 (1920), 449 flg.

<sup>5)</sup> W. T. SCHALLER, U.S.A. Geolog. Survey Bull. 871 (1936), 99; Ind. Minerals Rocks 1937, 149.

von Kernit und Tinkal (natürlichem Borax) in der Bakermine und Westernmine hinweisen. Aber auch dieses Urboraxlager kann, da in den genannten Lagerstätten die andernorts und in anderen Horizonten zum Teil sogar in großem Umfang vorkommenden Boratminerale Colemanit und Ulexit als unmittelbare Kernitbegleiter und vor allem andere Salze, wie Na-, K- und Ca-Chloride, -Karbonate oder -Sulfate, die Hauptbestandteile der bis heute noch auf diese und auf Borax ausgenutzten Salzsteppen und Boraxseen in Kalifornien und Nevada, fehlen, nicht ähnlichen Ursprunges wie deren Ablagerungen sein, muß vielmehr irgendwie den Umweg einer natürlichen Anreicherung und Raffination durchlaufen haben.

So zieht auch W. T. SCHALLER als Ausgangsmaterial dieses Urboraxlagers den Ulexit heran als eine der frühesten, wenn nicht überhaupt die früheste Mineralbildung, in der die in Exhalationen oder heißen Tiefenwässern vulkanischer Herkunft nach oben dringende Borsäure gebunden worden ist. Gerade Ulexit kommt, frei von anderen Salinensalzen, in Tonschichten eingelagert, weit verbreitet in Nevada und Kalifornien vor und wurde dort jahrzehntelang als einer der wichtigsten Boraxrohstoffe abgebaut. FOSHAG hat, gestützt auf die klassischen Experimentalarbeiten VAN'T HOFF's und auf seine eigenen Beobachtungen an der Erscheinungsform des Colemanits, dessen Entstehung mit der hydrolytischen Aufspaltung des Ulexits durch auslaugende Wässer zu festem Colemanitrückstand und Boraxlösung nach der Reaktion



erklärt, und wenn VAN'T HOFF die Colemanitdarstellung vorwiegend durch Ulexithydrolyse mittels Kochsalz- oder anderen Salzlösungen gelang, so führt nach seinen und nach unseren jüngsten Erfahrungen auch in reinem Wasser die Umsetzung zu Hydrathomologen der Colemanitreihe und weiterhin unter noch nicht genauer festgestellten Umständen wohl auch zum Colemanit selbst. Nach SCHALLER sind solche boraxhaltige Zersetzungslaugen des Ulexits aus dem Westen des Kramerdistriktes, wo ja Colemanit stark verbreitet ist, in östlicher Richtung abgeflossen — wir halten auch eine Auspressungs-differentiation, eine Herausquetschung der Laugen unter den Druckkräften der im ganzen Gebiet zahlreich nachgewiesenen tektonischen Störungen für denkbar! —, haben sich in Bodensenkungen angesammelt und dort unter Eindunstung zusammen mit Tonschlamm und vulkanischer Asche die Masse des Urboraxlagers abgesetzt,

über dem sich nachträglich die eingangs genannten Schichten des Hangenden, das heutige Deckgebirge, ablagerten.

Soweit sei die Vorgeschichte des Urboraxlagers nach Auffassung der amerikanischen Geologen angedeutet; uns interessiert mit Vorzug der eigentliche Bildungsprozeß des Kernits aus dem Urborax.

In seinen ersten Ausführungen 1929/30 mußte W. T. SCHALLER — nach damaligem Stande der Kenntnis vom Kernit — aus den Tatsachen, daß dieses jüngst entdeckte und zuvor nie künstlich dargestellte Mineral nirgend anderswo vorkommt und daß seine Synthese auf derartige Schwierigkeiten stößt, die Folgerung ziehen, daß der Kernit „das Ergebnis des Zusammenwirkens ungewöhnlicher Umstände sei“, wie sie einmalig nur im Kramerdistrikt obgewaltet haben. Aus den Versuchen von R. C. WELLS, der bei  $150\text{--}160^\circ$  Kernit, teilweise aber auch ein vermeintliches 3-Hydrat erhielt, während oberhalb  $100^\circ$  regelmäßig 5-Hydrat anfällt, schließt SCHALLER, daß die obere Stabilitätsgrenze des Pentahydrates und damit die untere des Kernits nicht weit unter  $150^\circ$  gelegen ist, die obere Grenze des Kernits aber etwa zwischen  $150$  und  $160^\circ$  liegt, der Kernit also ein nur sehr enges stabiles Existenzbereich innehat. Weiterhin folgert er aus der — in früherem Abschnitt von uns schon als undurchsichtig gekennzeichneten — Versuchsmaßnahme von R. C. WELLS, das abdestillierende Wasser auf den Rückstand zurückfließen zu lassen, daß Druck und Gegenwart eines gewissen Wasserüberschusses zur Kernitbildung nötig seien.

Diese Anschauungen können nach unseren experimentellen Befunden nicht mehr aufrecht erhalten werden. Wir wissen nunmehr mit Sicherheit, daß Kernit absolut nicht auf ein enges Stabilitätsgebiet dicht um  $150^\circ$  beschränkt ist, sondern den weiten Bereich von etwa  $58\text{--}130^\circ$  innehat —, daß Pentahydrat innerhalb dieser Temperaturspanne und darüber hinaus überhaupt nur metastabil auftritt —, daß weder die Mitwirkung von Druck noch von bestimmten Wasserüberschüssen notwendige Voraussetzungen der Kernitbildung sind —, ja, daß normalerweise bei etwa  $150^\circ$  andere Phasen kristallisieren und kein 4-Hydrat. Wir sehen sogar, daß zur Entstehung des Kernits gar kein Zusammenwirken außergewöhnlicher geologischer Bedingungen erforderlich war. Ungewöhnlich sind wohl die Eigenschaften des Kernits in struktureller (Faserstruktur, Spaltbarkeit!) und in chemischer Hinsicht (Reaktionsbehinderung, geringe Bildungsgeschwindigkeit, geringe energetische Differenzierung gegenüber dem

5-Hydrat, wodurch letzteres bei tieferen Temperaturen leicht neben oder statt Kernit metastabil zur Kristallisation gelangt!), aber nicht ungewöhnlich sind die von uns erkannten Bildungsumstände etwa beim Eindunsten von Biboratlösung oder durch Bodenkörperumwandlung im genannten Temperaturgebiet, zumal die in Laboratoriumsversuchen zutage tretenden zeitlichen Verzögerungen bei den verfügbaren Reaktionszeiten geologischer Prozesse keine Rolle mehr spielen. Selbst die Seltenheit, ja Einmaligkeit eines Kernitvorkommens in der Natur berechtigt noch nicht zur Folgerung ungewöhnlicher Bildungsbedingungen! Auch Lager von reinem Tinkal (Borax-10-Hydrat), frei von den üblichen Begleitsalzen der weitverbreiteten Boraxablagerungen sind verhältnismäßig selten; und das einzige Erfordernis der Boraxmetamorphose zu Kernit, die Temperatureinwirkung innerhalb gegebener Grenzen, mag gerade einmal am Urboraxlager des Kramerdistriktes stattgefunden haben — dann war der Bildungsprozeß wohl zufällig und singulär, aber nicht an das Zusammentreffen ungewöhnlicher, engezogener Bedingungen gebunden!

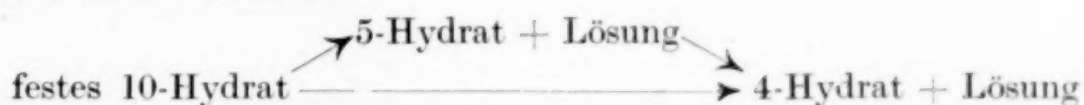
In zwei später (1936 und 1937) von W. T. SCHALLER<sup>1)</sup> veröffentlichten kurzen Darlegungen über den Ursprung der Kernitlager — unsere vorläufige Mitteilung: „Bildungs- und Existenzbedingungen des Kernits“ war 1935 in den „Naturwissenschaften“ erschienen — faßt er die ursprünglich so eng gezogenen Bildungsgrenzen und -umstände des Kernits wesentlich weiter und allgemeiner: darnach sei Kernit aus Borax unter Wasseraustritt bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck entstanden, wobei die lokale Erhitzung intrusiv von aus der Tiefe andringenden vulkanischen Massen herkommen, vielleicht aber auch durch die Druckkräfte zufolge tektonischer Störungen verursacht sein kann, von denen die starken Verwerfungen innerhalb der Kernitablagerungen und umgebenden Tonschichten Zeugnis ablegen. Unter der erstgenannten Annahme könnte unseres Erachtens allerdings ein solcher Lavastrom unter der Sohle des Urboraxlagers nur aus entsprechender Tiefe und unter starker Wärmeabschirmung durch zwischenliegende Schichten zu der erforderlichen gelinden Erhitzung geführt haben; bei stärkerer Annäherung hätte er zufolge seiner Eigentemperatur in den Boraxmassen sicher viel tiefergreifende Zerstörungen, Auspressungen und Metamorphosen ausgelöst als ein bloßes Einschmelzen im Hydrat-

<sup>1)</sup> W. T. SCHALLER, U.S.A. Geolog. Survey Bull. 871 (1936), 99; Ind. Minerals Rocks 1937, 149.

wasser! SCHALLER mißt offenbar der anderen Erklärung, die in tektonischen Bewegungen zugleich die erforderliche Wärmequelle erblickt, die größere Wahrscheinlichkeit bei. Allerdings vermögen wir seine Argumentierung nicht zu teilen, daß schon die Druckerhöhung als solche zur Kernitbildung nötig war oder beigetragen hat.

Weil Kernit mit  $d = 1,91$  ( $20^\circ$ ) eine höhere Dichte als Borax ( $d = 1,72$ ) hat, soll nach SCHALLER, wenn die freiwerdenden 6 Mol Wasser frei entweichen konnten, die Umsetzung mit einer Volumensverminderung verbunden und daher vom Druck begünstigt gewesen sein. Nun nehmen zwar 1 Mol 10-Hydrat (Mol-Gew. = 381,41 g) bei  $d = 1,72$  ein Mol-Vol. von  $221,8 \text{ cm}^3$  und 1 Mol Kernit (Mol-Gew. = 273,34 g) das wesentlich kleinere Volumen von  $143,1 \text{ cm}^3$  ein. Diese Volumensabnahme ist aber viel weniger durch den Dichteunterschied beider Hydrate, sondern in erster Linie durch die Kontraktion zufolge Wasseraustrittes bedingt, denn, selbst wenn Kernit eine wesentlich kleinere Dichte als Borax hätte, z. B.  $d = 1,40$ , läge sein Mol-Vol. =  $195,2$ , noch immer unter dem des 10-Hydrates; somit kann gar nicht allgemein aus der Dichtezunahme des Rückstandes auf einen Druckeinfluß bei der Dehydratation geschlossen werden!

Überdies wird SCHALLER mit solcher Betrachtungsweise dem tatsächlichen Umwandlungsvorgang als solchem nicht gerecht. Es liegt nicht so, daß hierbei alles ursprüngliche 10-Hydrat quantitativ Kernit liefert und reines Wasser davongeht, vielmehr bildet sich aus der primären festen Phase ein heterogenes System Bodenkörper-Lösung; und zur Beurteilung des Druckeinflusses auf den Ablauf müßte die Volumenänderung des Gesamtsystemes dilatometrisch festgestellt oder aus Löslichkeits- und Dichtedaten berechnet werden, und erst aus der Gesamtvolumenbilanz der Prozesse



wäre zu erkennen, ob und wie weit etwa eine Druckerhöhung den einen oder den anderen Vorgang begünstigt. Nach Untersuchungen VAN'T HOFF's sind zu merklichen Verschiebungen in den Zustandsbedingungen der Salzhydrate schon sehr beträchtliche Drucksteigerungen erforderlich.

Im übrigen liegen für uns heute die Stabilitätsverhältnisse innerhalb der Na-Biborat-hydrate so eindeutig zutage, daß kein Anlaß besteht, eine ausschlaggebende unmittelbare Mitwirkung von Druckkräften am chemischen Vorgang der Kernitbildung zu postulieren, wenn schon tektonische Deformationen als Voraussetzung hierzu die Erwärmung der Boraxmassen besorgt haben können.

Von den grundlegenden geologischen Feststellungen und den theoretischen Vorstellungen W.T. SCHALLER's ausgehend, gestützt auf unsere chemischen Erfahrungen am Kernitproblem und auf reichhaltige, uns von der Borax Consolidated Ld., London, und von anderer Seite zur Verfügung gestellte Mineral- und Gesteinsproben, machen

wir uns — soweit dies aus der Entfernung angängig — unter allem Vorbehalt folgendes Bild von der Entstehung des Kernits und seiner Begleiter:

Durch Temperaturerhöhung im Gefolge lokaler tektonischer Störungen oder aber durch die begrenzte mittelbare Wärmeeinwirkung einer Magmaintrusion aus der Tiefe bzw. in Nachbarschaft des Lagers, dieses aber nicht berührend, sind die Uboraxmassen in umfänglichem Bezirk, aber nicht in ihrer vollen Ausdehnung zum Schmelzen gekommen, wobei vermutlich die obere Existenzgrenze des Kernits ( $\sim 130^{\circ}$ ) weder erreicht, noch gar überschritten worden ist; wasserärmere, oberhalb etwa  $135^{\circ}$  kristallisierende Natriumborathydrate sind jedenfalls in den Lagerstätten bisher nicht aufgefunden worden. Bestimmtere Temperaturangaben lassen sich nicht treffen, denn als einziges „geologisches Thermometer“ kommt das Kernitbegleitmineral Probertit in Betracht, dessen Stabilitätsbereich, soweit heute bekannt, innerhalb des Kernitgebietes liegt und nach oben noch nicht über  $110^{\circ}$  hinaus verfolgt worden ist. Daher kann auch nicht beurteilt werden, ob die der Metamorphose ausgesetzten Teile des Uboraxlagers total geschmolzen sind<sup>1)</sup> oder nur partiell unter gleichzeitiger Ausbildung des neuen Kernitbodenkörpers. Beide Möglichkeiten sind gegeben, nachdem sich Kernit im Laboratorium sowohl durch Bodenkörperumwandlung als auch unter spontaner Kristallisation aus reiner Lösung erzeugen läßt.

Wohl haben wir auch die unmittelbare Kernitbildung durch Eindunsten von Boraxlösung in offenem Becken unter Erwärmung von außen her in Erwägung gezogen, wozu prinzipiell nur über  $58^{\circ}$  hinaus und damit ins Existenzgebiet des Kernits reichende Temperaturen erforderlich gewesen wären. In der Tat sind in Salzseen über  $70^{\circ}$ , also weit über dem Jahresdurchschnitt ihrer Umgebung liegende, durch anhaltende Sonneneinstrahlung und Wärmespeicherung — zufolge geringer Wasserabdunstung aus den konzentrierten, vor allem leicht lösliche Salze enthaltenden und daher einen stark verminderten Dampfdruck aufweisenden Solen — zustande kommende Temperaturen beobachtet worden, vgl. E. FULDA<sup>2)</sup>. Gleichviel, ob eine solche primäre Kristallisation durch Oberflächenverdunstung mit den Lagerungsverhältnissen des Kernitvorkommens vereinbar ist, hat sie aus folgenden Gründen wenig Wahrscheinlichkeit. Eine verhältnismäßig reine, von anderen Salinensalzen freie Boraxlösung, wie sie nach oben Gesagtem hier vorgelegen haben müßte, erfährt nach Maßgabe der Löslichkeit auch bei höheren Temperaturen keine wesentliche Dampfdruckverminderung; so haben wir an reiner

<sup>1)</sup>  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  schmilzt, ehe die Kernitbildung einsetzt, nach unserer Feststellung unweit unterhalb  $125^{\circ}$  total zu homogener flüssiger Phase ein.

<sup>2)</sup> E. FULDA, im Werk: Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine usw. Stuttgart 1938. III. Bd. 2. Teil: Steinsalz und Kalisalze, S. 35.

gesättigter Biboratlösung bei 60° eine Tension von 141,4 mm bestimmt, entsprechend 95% relativer Sättigung! In solcher Boraxsole würde daher unter noch beträchtlicher Abdunstung der Wärmeaufspeicherung und der Erzielung extremer Temperaturen über 70° entgegengewirkt und damit die untere Grenze des Kernitgebietes sicher nicht weit überschritten. Bei dem nach unten hin geringen spontanen Kristallisationsvermögen und der minimalen Wachstumsgeschwindigkeit des Kernits gegenüber dem an sich metastabilen 5-Hydrat hätte sich dieses, selbst wenn in einem offenen Boraxsee die Temperatur über 60° ansteigen konnte, allein oder ganz überwiegend in seiner bekannten Erscheinungsform abgeschieden und bei seiner ungemeinen metastabilen Beständigkeit wenigstens teilweise bis heute in den Ablagerungen erhalten; dort ist aber (vgl. unten!) der Tinkalkonit nur als nachträgliches Verwitterungsprodukt und nicht in der Form einer primären Kristallisation aus Lösung angetroffen worden!

Indem sich nun das gesamte Schmelzsystem äußerst langsam und stetig abkühlte und gleichzeitig Wasser fortdampfte, wohl auch Lösung selbst in angrenzende kühlere Gesteinsschichten eindrang, schied sich der Kernit spontan aus der flüssigen Phase, soweit er nicht schon durch Umwandlung aus dem 10-Hydrat- bzw. intermediären 5-Hydrat-bodenkörper hervorgegangen war, in gleichgerichteten Kristallen ab, die allmählich zu einem parallel-kristallinen Gefüge zusammenwuchsen. Einzelne, in der Lösung schwebend gebildete Kristallkeime konnten nach gewissem Wachstum absinken und in willkürlicher Orientierung in die derbstengeligen Kernitmassen einwachsen, wie sie dort von SCHALLER beobachtet wurden. Andere dieser Kristalle sind, wohl durch Strömungen getragen und hochgerissen, innerhalb der Lösung weiter gewachsen, verfangen sich dann an angrenzenden oder abdeckenden Tonmassen, um von diesen umschlossen zu werden — oder konnten sich, mit geringer Berührungsfläche festhängend oder aufsitzend, zu den über 2 m großen, in der Literatur beschriebenen Einkristallen frei entwickeln. Wo die Schmelzlösung von Tonschlamm durchsetzt war, ist solcher in den Kernit mit eingewachsen; wir besitzen Stufen mit solchen graugrünen Einschlüssen, die geradezu an Moosachat erinnern. Wenn aber inmitten der Tonmassen kleine Boraxnester ins Schmelzen geraten und hernach der Abkühlung unterworfen waren, konnten sich besonders ungestört rings in Ton gebettet Einkristalle ausbilden.

Im Abkühlungsgefälle, während die Kernitmassen längst in Bildung begriffen waren, ist offenbar in den Kristallisationsbezirk keine anderweitige Boraxlösung zugeflossen, denn dies hätte zu Temperaturstörungen und merklichen Auflösungserscheinungen (Ätzfiguren, Kantenabrundungen) führen und das beobachtete Vorkommen eben der größten Kernitkristalle in den obersten Schichten des Lagers bzw. im hangenden Ton verhindern müssen.

Die Kernitkristallisation ist nun im Laufe des ungemein verzögerten Temperaturabfalles nicht am Umwandlungspunkt  $58,2^{\circ}$  zum Stillstand gekommen, sondern hat diesen offenbar merklich unterschritten, bis dann ziemlich plötzlich der metastabile Zustand aufgehoben wurde und sich aus den — am hier nun stabilen 10-Hydrat stark übersättigten — Restlaugen das letztere verhältnismäßig rasch in unregelmäßigen Kristallaggregaten unter Einschluß von oben am Ton hängenden oder in Lösung schwebenden Kernitkristallen oder auch scharfeckigen Tonschieferbrocken abschied. Auf eine solche beschleunigte, erst nach merklicher Übersättigung eingesetzte Tinkalbildung muß aus der Erscheinungsform des natürlichen Borax in

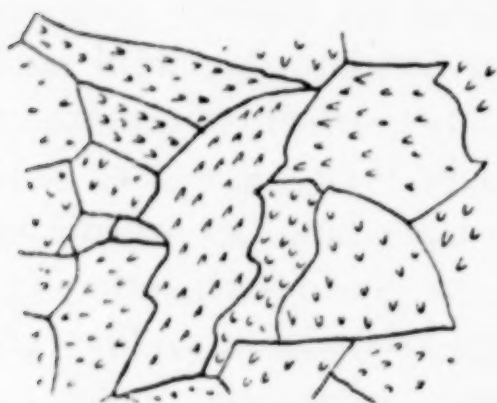


Abb. 39. Anschliffbild von natürlichem „dichten“ Borax (Tinkal) Bakermine, Kern County, Kalifornien

unmittelbarer Umgebung wohlausgebildeter Kernitkristalle und als Ausfüllung von Rissen und Klüften des Kernitmassives geschlossen werden. Wie das mikroskopische — oft schon makroskopische — Anschliffbild eines solchen „dichten“ Boraxstückes nach Anätzung mit Wasser (Abb. 39) zeigt, besteht es aus einem Gefüge regellos orientierter Kristalle, die sich im Wachstum gegenseitig behinderten, an Gletschereis erinnernd; und solche Aggregationen sind an

Salzhydraten hinlänglich bei rascher Abscheidung aus übersättigten Systemen bekannt. Gerade das 10-Hydrat kristallisiert unter normalen Bedingungen aus reiner Lösung immer in größeren, wohlgestalteten Individuen aus, aber solche sind im Kernitlager selten anzutreffen und dort wohl später und langsamer aus nur noch wenig übersättigter Boraxlösung entstanden.

Wie oben ausgeführt, brauchen Druckauswirkungen entfernt nicht bei der Kernitbildung beteiligt gewesen zu sein. Spätere tektonische Bewegungen können sich während des Bildungsprozesses ohnehin nicht stark geltend gemacht haben, sonst hätten sie bei der enormen Spaltbarkeit des Kernits zu aus Kernitfasern aggregierten Massen, aber nicht zu wohlkristallisiertem, nur von zahlreichen Spaltrissen durchzogenem Mineral geführt, die höchstens auf schwache, wennschon stattgefundene Pressungen schließen lassen.

Endlich bleibt — wenn wir die sonstigen untergeordneten Kernitbegleiter, wie Kalzit, Stibnit, Realgar außer Betracht lassen — noch von der Herkunft des natürlichen 5-Hydrates, Tinkalkonit, zu

sprechen. Dieses charakteristische metastabile Hydrat, das im Laboratorium unterhalb  $100^\circ$  unschwer glasklar und formschön bis fast auf Zimmertemperatur herab kristallisiert, kommt in den Lagerstätten als primäre Kristallisation aus Lösung überhaupt nicht vor — ein Zeichen, daß das geologische Geschehen Zeit genug fand, stabile Reaktionswege zu befolgen. In welcher Form auch der Tinkalkonit in dem geförderten Rohmaterial auftritt — sei es als milchig trüber Überzug auf den Kernitkristall- oder -spaltflächen, sei es in Form kompakterer kreidiger, von Kernitsplittern durchsetzter Anwüchse am Kernit (vgl. Abb. 3, S. 162), oder als mehr oder weniger dicke Umhüllung von Tinkalstufen — nie weist er auf eine direkte Kristallisation aus Lösung hin, sondern zeigt stets den Habitus verwitterter 10-Hydratkristalle, der uns aus langjähriger Laboratoriumserfahrung geläufig ist. Ja, wir haben gerade die allmähliche oberflächliche Trübung vorerst spiegelnder Kernitflächen sowie die raschere tiefgehende Verwitterung an Tinkalstufen, beide frei der Luft ausgesetzt, verfolgen und damit SCHALLER's Feststellungen bestätigen können, daß der Tinkalkonit eine späte Neubildung am Kernit oder Tinkal verkörpert. Dabei ist es von untergeordneter Bedeutung, ob diese Veränderungen erst am zutage geförderten Material oder bereits unter gegebenen Verhältnissen in den Gruben selbst eingesetzt haben. Hinsichtlich der Tinkalverwitterung (10-  $\rightarrow$  5-Hydrat) liegen die Vorgänge ohne weiteres klar; eine unmittelbare Anwässerung des Kernits zum 5-Hydrat, wie sie SCHALLER annimmt, kann aber nicht stattgefunden haben. Die von uns erkannte Lage der Dampfdruckgleichgewichte läßt eine primäre Hydratisierung des Kernits zum 10-Hydrat erwarten, wie wir sie zuvor schon experimentell festgestellt hatten, und letzteres ist erst nachträglich, unterstützt durch große Oberflächenentwicklung, nunmehr in metastabilem Reaktionsablauf zum 5-Hydrat verwittert. Die nähere Begründung unserer Anschauung von der Tinkalkonitbildung geht aus oben gegebenen Darlegungen hervor.

In diesem skizzierten Sinne stellen wir uns unter allem Vorbehalt den Bildungsverlauf der Kernitlagerstätte vor; wir hoffen, daß unsere chemischen Studien am Kernit zur weiteren Deutung seines natürlichen Vorkommens beitragen.

### Zusammenfassung der Ergebnisse

I. Einleitend wurde das Boraxmineral Kernit (Rasorit) nach kurzer Darlegung der geologischen Verhältnisse seiner Lagerstätten und seiner technischen Verarbeitung auf Borax in seinen morpho-

logischen Eigenschaften und nach seinem auffälligsten Merkmal, der ungemein ausgeprägten Faserspaltbarkeit der monoklinen Kristalle parallel (001) und (100) gekennzeichnet, die durch den Aufbau des Gitters aus abwechselnd von Bor- und Sauerstoffatomen besetzten unendlichen Ketten in Richtung der *b*-Achse zu erklären ist. Diese strukturelle Eigenart des Kernits wirkt sich stark in seinem chemischen Verhalten aus.

II. Kleineren vorgelegten Wasserdampfdrucken gegenüber ist feinstzerriebener mineralischer Kernit indifferent. Über Dampfdruckpuffern von 75 und mehr Prozent relativer Sättigung wird er bei Zimmertemperatur langsam hydratisiert, aber nicht zum 5-Hydrat, sondern unmittelbar zum 10-Hydrat, welches dann beim Abbau, wie üblich, in 5-Hydrat und amorphes 2-Hydrat übergeht, also nicht die Kernitstufe durchläuft.

Kernit seinerseits wird bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über  $P_2O_5$  allmählich, oder rascher durch thermische Zersetzung bei 100—120°, zu einem kristallinen 2-Hydrat abgebaut, das sich durch Wasserdampfvorgabe ohne weiteres zum Kernit regenerieren läßt; wir bezeichnen diese reversible Abbaustufe des Kernits gegenüber dem bei Entwässerung von 10- oder 5-Hydrat gebildeten amorphen 2-Hydrat als „Metakernit“. Dieser Metakernit zerfällt bei höherer Temperatur (160—180°) in amorphes 1-Hydrat, aber nicht umkehrbar, denn letzteres wird von Wasserdampf über amorphes 2-Hydrat zu kristallinem 5- und weiter zum 10-Hydrat aufgebaut; mit Zusammenbruch des Metakernitgitters mündet die selbständige Kernitseitenlinie in die normale Abbaufolge  $1 \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 5 \rightleftharpoons 10$ -Hydrat ein, zu der sie eine zweite irreversible Beziehung in der genannten Hydratation des Kernits aufweist.

III. Die künstliche Darstellung des Kernits gelang uns nach vielerlei Fehlversuchen erstmalig durch 20 stündiges Erhitzen synthetischer Systeme mit 4,5—6 Mol  $H_2O$  auf ein  $Na_2B_4O_7$  in verschlossenem Rohr bei 130—135°; dabei entstanden neben Mutterlauge wohlgestaltete, bis 2 mm große Kristalle, die sich analytisch, morphologisch, durch ihre typische Spaltbarkeit und röntgenographisch als Kernit auswiesen. Diese — wie später erkannt, irreversible — Bodenkörperumwandlung von 5- nach 4-Hydrat in Gegenwart einer Lösungsphase konnte einmal an Ansätzen mit (über 10 Mol hinaus) gesteigertem Bruttowassergehalt, andererseits bei tieferen Temperaturen, wennschon dann immer träger verlaufend, praktisch bis etwa 84° verfolgt werden.

IV. Die Stabilitätsbedingungen des Kernits wurden durch systematische Aufnahme der Löslichkeitspolytherme des Systems  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$  zwischen 0 und  $100^\circ$  festgelegt. Die Kurve des Kernits verläuft bis unter  $60^\circ$  hinab unterhalb des bisher als stabil geltenden 5-Hydrat-astes; sie schneidet die 10-Hydratkurve bei  $58,2^\circ$  (stabiler Umwandlungspunkt  $4 \rightleftharpoons 10\text{-Hydrat}$ ) und konnte ein Stück noch in ihr metastabiles Gebiet verfolgt werden. Der metastabile Übergangspunkte  $5 \rightleftharpoons 4\text{-Hydrat}$  wurde zu  $39 \pm 5^\circ$  abgeschätzt, derjenige zwischen 10- und 5-Hydrat zu  $60,6^\circ$  neu bestimmt.

V. Orientierende Versuche an den Bodenkörper-gleichgewichten im  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ -System oberhalb  $130^\circ$  ließen erkennen, daß dort normalerweise kein Kernit mehr auftritt, sondern wasserärmere, im Na : B-Verhältnis abweichende Kristallphasen von veränderter Morphologie und Struktur.

VI. Durch Messung des Dampfdruckes gesättigter 10-Hydratlösung im Umwandlungspunkt  $10 \rightleftharpoons 4\text{-Hydrat}$  konnte zugleich der Zersetzungsdruck  $10 \rightleftharpoons 4\text{-Hydrat}$  gegen den Dampfraum mittelbar bestimmt und mit dem entsprechenden des Vorganges  $10 \rightleftharpoons 5\text{-Hydrat}$  verglichen werden, woraus sich die an sich anomale, aber aus dem Zustandsdiagramm zu erwartende Abstufung der drei Druckgrößen in der Reihenfolge

$$p_{10-5} < p_{10-4} < p_{5-4} \text{ ergibt.}$$

Aus den Meßdaten ließen sich die Druckwerte für andere Temperaturen sowie die für den nicht realisierbaren Abbau  $5 \rightleftharpoons 4\text{-Hydrat}$  berechnen, weiterhin die Hydratationswärmen je 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  der drei Reaktionen zu

$$Q_{0\,10-5} = 12\,942 \text{ cal, } Q_{0\,10-4} = 12\,924 \text{ cal, } Q_{0\,5-4} = 12\,834 \text{ cal.}$$

Die Aufeinanderfolge der drei Zersetzungsdrucke bzw. Hydratationswärmen erklärt einerseits die unerwartete Hydratisierung des Kernits zum 10-Hydrat und die prinzipielle, überdies durch Temperversuche bestätigte Instabilität des Pentahydrates auch in den heterogenen Gleichgewichten gegen den Dampfraum; die geringen Affinitätsunterschiede der Reaktionen  $10 \rightleftharpoons 5\text{-}$  und  $10 \rightleftharpoons 4\text{-Hydrat}$  machen im Verein mit den strukturellen Besonderheiten der beteiligten Kristallphasen die ungemeine praktische Beständigkeit des 5-Hydrates und die erschwerte Kernitbildung verständlich.

VII. Die Darstellung und Großzüchtung künstlicher Kernitkristalle bis 6 mm Durchmesser aus gesättigter Lösung im Tem-

peraturgefälle war zweckmäßig in der oberen Hälfte des Kernit-existenzgebietes vorzunehmen, da von 100° abwärts neben oder gar statt Kernit mit Vorzug Pentahydrat spontan entsteht und rascher anwächst. Große künstliche Kristallflächen von Zentimeterdimensionen konnten unter den Bildungsbedingungen des Kernits bei geeigneter Arbeitsweise an seitlich unregelmäßig begrenzten Spaltstücken des Minerals aus gesättigter Lösung aufgezüchtet werden.

An diesen Aufzuchtflächen, vor allem aber an kleinen ganz künstlichen Kristallen wurden die Kristallelemente neu bestimmt und in Übereinstimmung mit den Messungen W. T. SCHALLER's am natürlichen Kernit gefunden. Weiterhin wurden Trachtunterschiede und neben einer Reihe beiderseits auftretender Hauptformen 12 ganz neue Formen festgestellt, insbesondere Prismen 1. Stellung und meist fehlerfrei entwickelte Prismen 4. Stellung (Hemipyramiden), während die zahlreichen am Mineral vertretenen Pinakoide 2. Stellung an den synthetischen Kristallen gänzlich fehlen.

VIII. Zur Synthese der Na-Ca-Borat-hydrate Probertit und Ulexit wurden neue Wege eingeschlagen; den Bedingungen ihrer gegenseitigen Umwandlung wurde nachgegangen.

Die mineralgenetisch bedeutungsvolle Hydrolyse des Ulexits führte in einer wäßrigen Suspension nicht direkt zum Colemanit, sondern bis 55° zu einem von VAN'T HOFF anderweit dargestellten 9-Hydrat der Colemanitreihe, das sich aber zum Colemanit entwässern läßt. Die Ulexitzersetzung in siedendem Wasser lieferte Pandermittückstände mit wechselndem, weil zum Teil zeolithisch gebundenem Wassergehalt.

IX. Die von W. T. SCHALLER entwickelten Vorstellungen von der Bildung der kalifornischen Kernitlager wurden an Hand unserer Erkenntnisse über die Bildungs- und Existenzbedingungen des Kernits diskutiert; auf gleicher Grundlage und unter Verwertung der Erfahrungen amerikanischer Geologen wurde vom Entstehungsprozeß folgendes Bild entworfen: ein vorvorhandenes, in Ton- und andere Schichten in der Tiefe eingebettetes Lager von reinem Borax ist durch gelinde Erwärmung zu partiellem Schmelzen gekommen. Durch Bodenkörperumwandlung und durch Auskristallisation aus Lösung während ganz allmählicher Abkühlung ist innerhalb seines Stabilitätsbereiches und noch weiter nach dessen Unterschreitung der Kernit in seinen bekannten Erscheinungsformen entstanden, bis nach Aufhebung des zuletzt metastabil gewordenen Zustandes dann verhältnis-

mäßig rasch aus den nun übersättigten Restlaugen der Borax in dichten Massen, den Kernit umschließend und Gänge und Hohlräume ausfüllend, auskristallisierte. Der in Begleitung beider Hydrate angetroffene Tinkalkonit rührt als rezente Bildung von der Verwitterung des Tinkalminerals und des durch nachträgliche oberflächliche Hydratisierung des Kernits entstandenen 10-Hydrats her.

---

Herrn Ingenieur H. STOCKMANN, Teplitz-Schönau, verdanken wir das frühzeitige Bekanntwerden mit dem jüngsten Boraxmineral und -rohstoff und damit den ersten Anstoß zu unseren Kernitstudien.

Dem Direktor des hiesigen mineralogischen und geologischen Institutes, Herrn Prof. Dr. E. RIMANN, danken wir aufrichtig für die bereitwillig eingeräumte Benutzung von Instrumenten und anderen Arbeitsmitteln, sowie für seine interessierte und hilfsbereite Beratung während der kristallographischen Untersuchungen und in sonstigen mineralogischen und geologischen Fragen,

Herrn Prof. Dr.-Ing. E. TRÖGER herzlich für seine unermüdliche Unterstützung bei den goniometrischen Messungen,

Herrn Prof. Dr. E. NAETSCH wärmstens für seine große Hilfsbereitschaft bei mathematischen Schwierigkeiten in der Auswertung der Vermessungsdaten.

In dankverpflichtender Weise wurde unsere Arbeit durch Schenkung wertvoller und sonst unerreichbarer Mineralien und Gesteinsproben sowie durch wichtige persönliche Mitteilungen verschiedenster Art gefördert von den Herren

Dr. E. G. KLEINER, Pacific Coast Borax Co., New York,

Dr. G. HECKER, Borax Consolidated Ltd., London und

Direktor J. GRASSHOFF, Deutsche Boraxvereinigung, Hamburg.

Herr Dr.-Ing. H. DECKERT hat uns in der ersten Zeit bei mikroskopischen und photographischen Arbeiten dankenswert unterstützt, gegen Ende der Untersuchungen hat Herr cand. chem. S. SLIWINSKI mancherlei wertvolle Hilfe geleistet.

Für die Förderung des einen von uns (H. SCH.) durch großzügige Stipendiengewährung danken wir angelegentlich der Jahrhundert-

stiftung an der Technischen Hochschule Dresden und insbesondere der Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichtes.

Der Gesellschaft der Freunde und Förderer der Technischen Hochschule Dresden sind wir für die Bewilligung vieler experimenteller Hilfsmittel zu großem Danke verbunden.

**Dresden,** *Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie. Mineralogisches und geologisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. August 1940.

## **Bemerkungen zur Reindarstellung und analytischen Bestimmung von gasförmigem Fluor**

Von H. SCHMITZ und H.-J. SCHUMACHER

Mit einer Abbildung im Text

Im Verlauf von langjährigen Arbeiten mit Fluor hatten wir Gelegenheit, bezüglich der Reindarstellung und der analytischen Bestimmung von gasförmigem Fluor eine Anzahl von Erfahrungen zu sammeln. Einige hiervon seien im folgenden mitgeteilt.

### **I. Darstellung von Fluor**

Benötigt man Fluor in größeren Mengen, so wird man es im allgemeinen durch Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumbifluorid darstellen. Die Verunreinigungen im so gewonnenen Fluor stammen dann entweder aus der Apparatur (Luft- und Feuchtigkeitsreste, Reaktion mit dem Leitungsmaterial usw.) oder sie werden aus der heißen Schmelze des Elektrolyten mitgerissen. Schließlich können sie auch während der Elektrolyse gebildet werden.

Es empfiehlt sich dementsprechend, als Elektrolyten chemisch reines Bifluorid zu verwenden<sup>1)</sup>. Als Hauptverunreinigung des Fluors treten dann hauptsächlich nur noch Flußsäure, Sauerstoff und Kohlenstofffluoride auf.

Die Flußsäure entstammt der Schmelze. Der Sauerstoff wird im wesentlichen durch elektrolytische Zersetzung des noch in der Schmelze enthaltenen Wassers gebildet und die Kohlenstofffluoride, in der Hauptsache  $\text{CF}_4$  und  $\text{C}_2\text{F}_6$ , entstehen durch Reaktion des Fluors mit der Graphitanode. Die Menge dieser Fluoride kann bis zu 10 % vom Fluor betragen. Sie hängt im wesentlichen von der

---

<sup>1)</sup> Es sei noch erwähnt, daß die meist verwendeten Silberkathoden bei Benutzung von sulfathaltigem Elektrolyten infolge kathodischer Bildung von Schwefelwasserstoff starke Zerstörungen aufweisen.

Güte, d. h. der Reaktionsträgheit des verwendeten Graphits, der Temperatur der Schmelze und der Stromdichte ab.

Die Flußsäure läßt sich leicht aus dem Gasgemisch entfernen, z. B. dadurch, daß man dieses durch einen mit trockenem Kaliumfluorid gefülltem Turm leitet. Der Sauerstoff und die Kohlenstofffluoride lassen sich dagegen auf chemischem Wege nicht entfernen<sup>1)</sup>.

Wir verfahren zur Herstellung größerer Vorräte an flüssigem gereinigtem Fluor folgendermaßen:

Das vom Elektrolyseur, der mit chemisch reinem Bifluorid beschickt ist, kommende Fluor wird durch eine mit flüssigem Sauerstoff gekühlte kupferne Falle geleitet. Hierbei werden alle Verunreinigungen, die schwerer flüchtig als Fluor sind, zurückgehalten. Selbst das  $\text{CF}_4$ , das bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs nur noch einen Dampfdruck von etwa 1 mm<sup>2)</sup> besitzt, wird praktisch vollständig aus dem Fluor entfernt. Das so gereinigte, nur noch Sauerstoff enthaltende Fluor wird dann in einer kupfernen Falle, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt ist, kondensiert und aufbewahrt. Die Falle ist mit Kupferventilen verschlossen. Als Kühlmittel während der Aufbewahrung kann auch flüssiger Sauerstoff benutzt werden. Das Fluor besitzt bei dessen Siedetemperatur ( $-183^\circ\text{C}$ ) einen Dampfdruck von etwa 1400 mm Hg, den die Kupferfalle ohne weiteres aushält.

Bei diesem einfachen Verfahren, bei dem man auch die gesonderte Absorption der Flußsäure spart, haben wir Fluor von einem durchschnittlichen Reinheitsgrad von 97,5 % erhalten.

## II. Die chemische Analyse von gasförmigem Fluor

Es ist eine größere Zahl von Analysenmethoden bekannt. Eine kritische Zusammenstellung der verschiedenen Verfahren findet sich bei H. JOKUSCH<sup>3)</sup>. Er arbeitete noch eine weitere Methode aus, die auf der Reaktion des Fluors mit Silberpulver beruht. Hierbei wird so vorgegangen, daß ein bestimmtes Volumen Fluor von bekanntem Druck mittels eines Stickstoffstromes langsam durch ein auf  $200^\circ\text{C}$  erhitztes Silbergefäß geleitet wird, das feines Silberpulver enthält. Das als  $\text{AgF}$  bzw.  $\text{AgF}_2$  gebundene Fluor wird gravimetrisch

<sup>1)</sup> Man könnte vielleicht daran denken, den Sauerstoff in der Form von  $\text{F}_2\text{O}_2$  abzuscheiden, doch ist dies, wenn überhaupt, so doch nur unter erheblichem experimentellem Aufwand möglich.

<sup>2)</sup> W. MENZEL u. F. MOHRY, Z. anorg. allg. Chem. **210** (1933), 259.

<sup>3)</sup> H. JOKUSCH, Diss. Berlin 1933, S. 5 ff.

bestimmt. Der Gehalt an Sauerstoff kann in einem angeschlossenen Rohr nach Reaktion mit einem auf  $400^{\circ}\text{C}$  erhitzten Kupferdrahtnetz gemessen werden.

Nach JOKUSCH gibt die Methode genaue Werte. Sie ist aber, abgesehen von der Beschaffung eines geeigneten Silbergefäßes, ziemlich umständlich und zeitraubend. Unseren Erfahrungen nach erhält man auch nur untere Werte für den  $\text{F}_2$ -Gehalt. Es kann bisweilen vorkommen, daß sich beim Durchströmen des Gases durch das feine Silberpulver kleine Kanäle mit bereits fluorierter Oberfläche bilden und so geringe Fluormengen der Reaktion mit dem Silberpulver entzogen werden.

Zur schnellen Durchführung der Reinheitsprüfung erwies sich die volumetrische Fluorbestimmung mittels Quecksilber als geeignet, wie sie auch von VON WARTENBERG angegeben wird<sup>1)</sup>.

Wir haben sie für unsere Zwecke, d. h. die Bestimmung des Reinheitsgrades von über 90% igem Fluor, wie es bei der Elektrolyse im allgemeinen erhalten wird, wie folgt abgeändert.

Als Aufnahme- und Analysengefäß dient eine Bürette aus Quarz (Abb. 1). Sie hat ein Gesamtvolumen von etwa  $100\text{--}120\text{ cm}^3$  und besteht aus einem weiten Zylinder, an den oben ein enges graduiertes Rohr von  $10\text{ cm}^3$  Inhalt angesetzt ist. Die Bürette ist unten durch den Quarzhahn  $H_1$  verschlossen, durch den Quecksilber eingelassen werden kann, nach oben ist sie in der aus Abb. 1 ersichtlichen Weise mit der übrigen Apparatur durch Kapillaren verbunden. Der besseren Temperaturkonstanz wegen ist sie mit einem Wassermantel umgeben.

Die Bürette wird zunächst ausgepumpt und dann, um die Wasserhaut an der Wand zu beseitigen, einmal mit Fluor durchgespült. Nach nochmaligem Auspumpen wird der Hahn  $H_2$  geschlossen und das zu analysierende Fluor aus der gekühlten Vorratsfalle so lange eingelassen, bis es einige Millimeter Überdruck

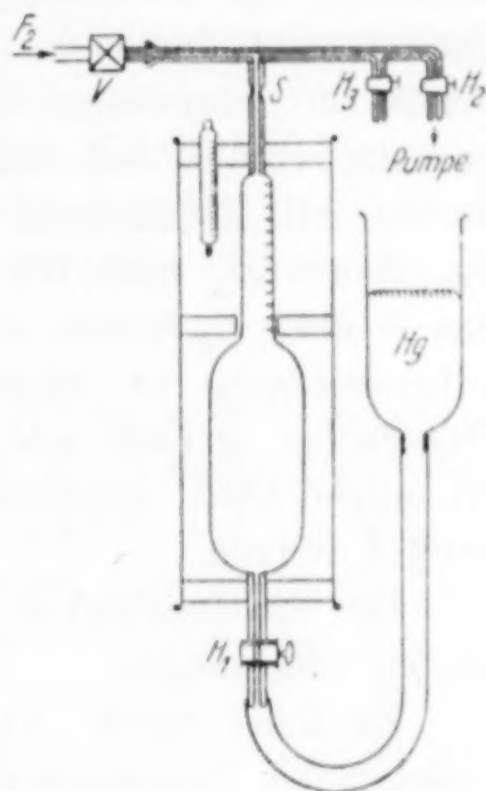


Abb. 1.

Quarzbürette zur Analyse von gasförmigem Fluor

<sup>1)</sup> H. v. WARTENBERG, Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939), 406.

besitzt. Nach Schließen des Kupferventils  $V$  der Vorratsfalle wird der Hahn  $H_3$  geöffnet und so der Überdruck beseitigt. Die beim Drehen des Hahnes bisweilen stattfindende Reaktion des Fluors mit dem Hahnfett ändert bei der beschriebenen Art der Ausführung nicht die Zusammensetzung des Gasgemisches in der Bürette. Nach Eintreten des Druckausgleichs wird bei  $S$  sofort abgeschmolzen. Darauf wird durch den Hahn  $H_1$  trockenes Quecksilber (etwa 20 bis 30 cm<sup>3</sup>) eingelassen und vorsichtig geschüttelt. Es muß darauf geachtet werden, daß das Quecksilber möglichst wenig erhitzt wird, da bei evtl. Entzündung auch der Sauerstoff reagiert. Die Bohrung des Hahns  $H_1$  muß frei von Hahnfett sein. Nach Reaktionsende, das in etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde erreicht ist und am Blankbleiben der Quecksilberoberfläche zu erkennen ist, wird die Bürette mit weiterem Quecksilber gefüllt und das Restvolumen nach Herstellung der Niveaugleichheit abgelesen. Die Ausführung der Analyse dauert rund 1 Stunde.

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, sind wir folgendermaßen vorgegangen:

Zunächst wurde eine Anzahl von Analysen mit einem Fluor unbekannter Zusammensetzung durchgeführt. Sie ergaben eine Beimengung von 2,5 % Sauerstoff. Die einzelnen Werte schwankten um 0,1 %. Diesem Fluor wurden nun wechselnde Mengen von Sauerstoff und Stickstoff bis zu einem Gesamtzusatz von 8 % zugegeben.

Bei gleichen Zusätzen an Sauerstoff wie auch an Stickstoff war zwar der ermittelte Gehalt an Restgas in beiden Fällen der gleiche, lag jedoch durchschnittlich um 0,2 % unter dem Wert, der sich aus dem Gehalt des unvermischten Fluors (2,5 %) und dem bekannten Zusatz berechnete. Die Übereinstimmung der Werte bei Sauerstoff- wie bei Stickstoffzusatz zeigt, daß die Differenz zwischen dem analytisch ermittelten und dem berechneten Wert für den Restgasgehalt nicht auf eine Reaktion des Sauerstoffs mit dem Hg zurückzuführen ist. Wir nahmen nun an, daß ein Teil des Restgases durch den an der Büettenwand haftenden Mercurofluoridschlamm entsprechend seinem Partialdruck adsorbiert oder eingeschlossen wird und so beim späteren Einlassen des Quecksilbers bis zur Niveaugleichheit nicht in den Gasraum gelangt. Die Richtigkeit dieser Annahme ließ sich dadurch zeigen, daß das unvermischte Fluor (O<sub>2</sub>-Gehalt etwa 2,5 %) bei verschiedenen Drucken (760 bis herunter auf 150 mm Hg) analysiert wurde. Zu diesem Zwecke wurde die Bürette mit Fluor von verschiedenem Druck gefüllt,

abgeschmolzen und der Restgasgehalt wie vorher bei Niveaugleichheit, also bei Atmosphärendruck, abgelesen. Die Versuche ergaben, daß der ermittelte Restgasgehalt mit sinkendem Druck stieg, daß also bei niedrigem Partialdruck des Restgases weniger von dem Quecksilberfluoridschlamm aufgenommen wurde als bei höherem. Die Extrapolation der verschiedenen Werte auf den Druck 0 ergab einen Restgasgehalt von 2,70 % gegenüber 2,5 % bei Atmosphärendruck. Daß ein derartiger Gang bei den weiter oben erwähnten Versuchen, die bei Atmosphärendruck und steigendem Zusatz an Fremdgas durchgeführt wurden, nicht festgestellt worden war, lag an der durch die Fehler beim Mischen der Gase bedingten größeren Streuung der Werte (Streuung etwa 0,3 %).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die unter Verwendung von mehr als 90 % igem Fluor untersuchte Analysenmethode Werte für den Reinheitsgrad ergibt, deren Genauigkeit für die meisten Zwecke ausreicht. Von dem an der Bürette abgelesenen Restgasgehalt (ausgegangen von  $F_2$  unter Atmosphärendruck) sind je nach seiner Höhe bis zu 0,4 % (bei etwa 10 % Restgasgehalt) zuzuzählen, da ein Teil des Restgases von dem Quecksilberfluoridschlamm aufgenommen wird. Bei einem Restgasgehalt von etwa 3 % beträgt die Korrektur 0,2 %.

**Frankfurt a. Main,** *Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. August 1940.

## Wasserfreie Eisenalaune

Von N. SCHISCHKIN

Unter Mitwirkung von

E. A. BACHRAK, A. W. SMIRNOWA und T. S. BADEEWA

Vor einigen Jahren habe ich eine Gruppe von Salzen beschrieben, die ihrer Zusammensetzung nach wasserfreie Aluminiumalaune sind<sup>1)</sup>. Mit einer etwas abgeänderten Darstellungsmethode konnte jetzt auch eine Reihe analoger Eisensalze, nämlich die wasserfreien Eisenalaune von Natrium, Kalium und Ammonium erhalten werden. Nur das Ammoniumsalz ist bereits in der Literatur beschrieben<sup>2)</sup>, dagegen finden sich für die Natrium- und Kaliumverbindungen nur Angaben über wasserhaltige Salze<sup>3)</sup>.

Die angegebene Darstellungsmethode beruht auf der Einwirkung von Schwefelsäure bei höherer Temperatur auf eine Lösung, die Eisen(3)-sulfat und überschüssiges Alkalisulfat enthält. Die Salze scheiden sich in Form mikroskopischer 6seitiger Platten ab, die nach der Untersuchung im polarisierten Licht hexagonale Prismen darstellen. Es wird von Interesse sein, die Verbindungen mit den Produkten zu vergleichen, die man durch Entwässerung gewöhnlicher Alaune durch Erhitzen erhält; VEGARD und MAURSTAD<sup>4)</sup> haben diese Produkte röntgenographisch untersucht.

Bei Zimmertemperatur wirkt Wasser auf die Salze nur äußerst langsam ein, und zwar auf das Natriumsalz merkbar schneller als auf die Salze des Ammoniums und Kaliums. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure gehen alle 3 Verbindungen allmählich in Lösung.

<sup>1)</sup> N. SCHISCHKIN, Journ. russ. chem. Ges. **62** (1930), 197; Z. anorg. allg. Chem. **189** (1930), 289.

<sup>2)</sup> LACHAUD u. C. LEPIERRE, Compt. rend. **114** (1892), 915; R. F. WEINLAND u. FR. ENSGRABER, Z. anorg. Chem. **84** (1914), 340; W. N. RAE, J. chem. Soc. [London] **109** (1916), 1331.

<sup>3)</sup> R. ABEGG, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 4 (1930).

<sup>4)</sup> L. VEGARD u. A. MAURSTAD, Z. Kryst. **69** (1929), 519.

Bemerkenswert ist die Fähigkeit dieser Verbindungen zur Bildung von Mischkristallen. Eine ausführliche Mitteilung darüber wird später erfolgen.

### 1. $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$

Man löst 12,8 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und 5,6 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  in einer Mischung aus 30 cm<sup>3</sup> Wasser + 5 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure. Die heiße Lösung wird durch Salpetersäure oxydiert und, falls sie nicht ganz klar ist, mit Wasser verdünnt und heiß filtriert. Man konzentriert dann in einem kleinen konischen Kolben durch vorsichtiges Abdampfen über kleiner Flamme bis auf etwa 20 cm<sup>3</sup>, fügt vorsichtig in kleinen Mengen unter fortwährendem Durchmischen eine heiße Mischung von 20 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure mit 5 cm<sup>3</sup> Wasser hinzu und setzt das Abdampfen fort. Sobald Trübung durch ausgeschiedene Kristalle zu beobachten ist, muß man den Kolben unaufhörlich über der Flamme drehen. Schließlich werden die Kristalle von der heißen Mutterlauge auf einem Filter von Porzellan oder Asbest abgetrennt. Man wäscht mit absolutem Alkohol nach und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

Das Produkt ist ein cremefarbiges kristallines Pulver, in dem unter dem Mikroskop schöne 6 seitige Täfelchen zu erkennen sind.

Na	gef. 8,21,	8,47 %;	ber. 8,5 %
Fe	„ 20,18,	20,06, 19,9, 19,8 %;	„ 20,6 %
SO <sub>4</sub>	„ 70,9,	70,6, 70,3 %;	„ 70,9 %.

### 2. $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$

Man löst 5,4 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und 8,6 — 4,3 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  in 30 cm<sup>3</sup> Wasser + 5 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und verfährt im übrigen in ähnlicher Weise wie bei der Darstellung des Natriumsalzes. Zu der heißen konzentrierten Lösung der Sulfate fügt man hier vorsichtig eine heiße Lösung hinzu, die 15 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure + 5 cm<sup>3</sup> Wasser enthält. Nach dem Absaugen der heißen Mutterlauge wäscht man die Kristalle mit eiskaltem Wasser und dann mit Alkohol und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

Cremefarbenes kristallines Pulver, in dem man mit dem Mikroskop einzelne, wohlausgebildete 6 seitige Täfelchen beobachten kann.

K	gef. 13,23,	13,46 %;	ber. 13,62 %
Fe	„ 19,15,	19,40, 18,9 %;	„ 19,45 %
SO <sub>4</sub>	„ 66,8,	66,1 %;	„ 66,9 %.

3.  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 

Man löst 4,1 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und 8,6 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in 30 cm<sup>3</sup> Wasser + 5 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und verfährt dann so wie bei der Darstellung des Natrium- oder Kaliumsalzes. Zu der bis ungefähr 25 cm<sup>3</sup> eingedampften heißen Lösung der Sulfate fügt man hier eine heiße Lösung hinzu, die 15 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und 10 cm<sup>3</sup> Wasser enthält. Die Isolierung des Salzes geschieht, wie es beim Kaliumsalz beschrieben ist.

Das Produkt ist wiederum ein cremefarbiges Pulver, in dem unter dem Mikroskop gut ausgebildete 6seitige Täfelchen zu sehen sind.

$\text{NH}_4$	gef.	6,06,	6,24,	6,19,	6,27 %;	ber.	6,77 %
Fe	„	20,64,	20,87,	20,95,	21,06 %;	„	21,0 %
$\text{SO}_4$	„	71,9,	71,8,	71,4,	71,3 %;	„	72,2 %.

*Saratow, Staatsuniversität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. September 1940.